



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2010

VERA LÚCIA
FERREIRA DA COSTA

PROPRIEDADES PAPELEIRAS DAS FIBRAS DO
ENGAÇO DA UVA



**VERA LÚCIA
FERREIRA DA COSTA**

**PROPRIEDADES PAPELEIRAS DAS FIBRAS DO
ENGAÇO DA UVA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovich Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais pelo incansável apoio e carinho.

O júri

Presidente

Prof. Dra. Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Dmitry Victotovich Evtugin
Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. José Luís Amaral
Director de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ), Eixo

Agradecimentos

A realização deste trabalho tornou-se possível devido à colaboração e apoio de diversas pessoas a quem desde já agradeço, nomeadamente,

Ao Professor Doutor Dmitry Evtugin pela orientação científica prestada, disponibilidade e apoio.

À Sónia Prozil e à Teresa Ferreira pela sua colaboração ao longo deste trabalho e pela amizade.

Ao Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ) pela disponibilidade e ajuda ao longo do trabalho experimental.

Aos colegas de laboratório pelas palavras de apoio nos momentos mais difíceis.

Aos Amigos (Raquel, Sandra, Pedro) pela ajuda, compreensão, carinho e apoio demonstrados.

Aos meus pais por todo o apoio e compreensão prestados.

Ao Nando pelo seu incondicional apoio, carinho e por tudo o que nos mantém unidos.

Palavras-chave

Engaço da uva, composição química, pasta termomecânica, pré-tratamento alcalino, branqueamento, propriedades papelarias.

Resumo

O engaço da uva é um subproduto do processo de vinificação com potencial de valorização. O objectivo deste trabalho baseou-se no estudo das propriedades papelarias das fibras do engaço da uva. A composição química revelou-nos que este é um material de natureza lenhocelulósica, maioritariamente constituído por celulose (33,4%), lenhina (15,5%) e hemiceluloses (14,0%). É de salientar a quantidade significativa de taninos (21,4%) e de extractáveis solúveis em água (17,4%). Segundo a análise dos monossacarídeos constatou-se que as xilanas são o segundo polissacarídeo mais abundante, logo a seguir à celulose.

Devido ao elevado teor de taninos, efectuou-se um pré-tratamento alcalino a 100°C durante 60 minutos. Com este pré-tratamento foram removidos vários componentes do engaço, nomeadamente, taninos e extractáveis solúveis em água, também foi removida alguma porção de proteínas, celulose e lenhina e algumas hemiceluloses foram solubilizadas, permanecendo as xilanas. O rendimento obtido no pré-tratamento alcalino foi de 45,8%.

No processo de branqueamento da matéria pré-tratada foram testadas várias sequências de branqueamento convencionais para branquear pastas termomecânicas, que se revelaram inadequadas para branquear a pasta de engaço da uva. Deste modo, desenvolveu-se a sequência E_{OP}PPY, e esta revelou-se mais adequada para branquear a pasta em estudo, chegando-se a uma brancura aproximadamente de 61% ISO. O rendimento obtido na etapa de branqueamento foi de 80,0%, ou seja, o rendimento obtido, relativamente ao engaço da uva foi de 36,6%.

As propriedades papelarias das fibras do engaço da uva foram avaliadas após refinação a 8000 e a 14000 rotações. Para cada uma das refinações dada às fibras, estas apresentam uma baixa drenabilidade. Com a refinação mais baixa, os valores obtidos estão dentro da gama de valores para pastas termomecânicas de *Pinus pinaster*, contudo, o aumento da refinação não foi benéfico uma vez que gramagem, capilaridade, índice de mão, rugosidade ao ar Bendtsen, opacidade, C.E.D.L., índice de rebentamento e de rasgamento diminuíram. Relativamente às ligações internas (Scott), verificou-se que com o aumento da refinação este parâmetro aumentou revelando uma maior ligação entre as fibras.

Keywords

Grape stalks, chemical composition, thermomechanical pulp, alkali pretreatment, bleaching pulp, papermaking properties.

Abstract

Grape stalks are a winemaking subproduct capable of being valued. The purpose of this study was based on the study of the papermaking properties of grapes stalks. The chemical composition shown that this is a type of lignocellulosic material, mainly composed of cellulose (33,4%), lignin (15,5%) and hemicelluloses (14,0%). It is worth noting the significant amount of tannins (21,4%) and water-soluble extractives (17,4%). According to the analysis of monosaccharide was found that the xylans are the second most important abundant polysaccharide component present in grape stalks.

Due to the high tannin content, was carried out an alkali pretreatment at 100°C for 60 minutes. With this pretreatment were removed several components of the grape stalks, including tannins and water-soluble extractives, was also removed some portion of proteins, cellulose and lignin and some hemicelluloses were dissolved, remaining xylans. The yield in the alkali pretreatment was 45,8%.

In the bleaching process were tested several typical sequences for bleaching thermomechanical pulp, which proved to be inadequate to bleach grape stalks pulp. Therefore, it was developed E_{OP}PPY sequence, and it proven more appropriate to bleach pulp in this study, achieving brightness up to 61% ISO. The yield on bleaching stage was 80,0%, and respectively to grape stalks was 36,6%.

The papermaking properties of grape stalks were evaluated after refining at 8000 and 14000 rotations. Apart the refining given to the fibers, they showed low drainability. With lower refining the values are within the range of values for thermomechanical pulp from *Pinus pinaster*, however, increased refining wasn't beneficial because weight, capillarity, index of hand, air Bendtsen roughness, opacity, C.E.D.L., burst and tear index strength decreased. For the internal link (Scott), it was found that with increased refining this parameter increased showing stronger connection between the fibers.

Símbolos e Abreviaturas

A	Teor de cinzas
C	Cloro
CMP	Pastas semi-químicas
CTMP	Pastas químico-termomecânicas
D	Dióxido de cloro
DBO	Quantidade de matéria orgânica dissolvida no efluente
E	Extracção alcalina
Ex	Teor de extractáveis
ECF	Livre de Cloro Elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
E _{OP}	Extracção oxidativa com peróxido de hidrogénio
FAS	Ácido formamidino sulfínico
(G)	Unidades guaiacilpropano
H	Hipoclorito
(H)	Unidades de p-hidroxifenilpropano
Ke	Coefficiente de correcção para os extractáveis
Kp	Coefficiente de correcção para as proteínas
Kt	Coefficiente de correcção para os taninos
L	Teor de lenhina
M	Pasta mecânica
m _{mon}	Massa de monossacarídeos
mt _{mon}	Massa total de monossacarídeos
NaOH	Hidróxido de sódio
NSSC	Semi-Químico Neutral Sulfito
O	Oxigénio
Pr	Teor de proteínas
P	Peróxido de hidrogénio
Pa	Ácido Peracético
Q	Pasta química
RMN de ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13

(S)	Unidades sirringilpropano
SAU	Superfície Agrícola Utilizada
°SR	Grau de Schöpper – Riegler
T	Teor de taninos
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
TCF	Totalmente Livre de Cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)
TMP	Pastas termomecânicas (<i>Thermomechanical Pulp</i>)
W	Teor de humidade
Y	Ditionito de sódio
Z	Ozono

Índice

Símbolos e Abreviaturas.....	XIII
Índice	XV
Índice de Figuras	XIX
Índice de Tabelas	XXI
Introdução	1
Capítulo I Revisão Bibliográfica	3
1. O Sector Vitivinícola	3
1.1 Vitivinicultura em Portugal	3
1.2 Cacho da uva	4
1.3 Subprodutos do processo de vinificação	4
1.3.1 Borra (líquida)	5
1.3.2 Sarro	6
1.3.3 Bagaço	6
1.3.3.1 Folhelho.....	7
1.3.3.2 Grainha	7
1.3.3.3 Engaço da uva	8
1.3.3.3.1 Principais componentes do engaço	9
1.3.3.3.1.1 Celulose.....	10
1.3.3.3.1.2 Hemiceluloses	13
1.3.3.3.1.3 Lenhina.....	16
1.3.3.3.1.4 Extractáveis	18
1.4 Tipos de pastas celulósicas.....	19
1.4.1 Pastas químicas.....	19
1.4.2 Pastas semi-químicas	20
1.4.3 Pastas químico-mecânicas	20
1.4.4 Pastas mecânicas.....	20
1.5 Branqueamento.....	21
1.5.1 Branqueamento de pastas químicas	24
1.5.2 Branqueamento de pastas químico-mecânicas e mecânicas.....	26
1.5.2.1 Peróxido de Hidrogénio	28

1.5.2.2	Ácido Peracético	31
1.5.2.3	Ditionito de Sódio	34
1.5.3	Sequências de Branqueamento das pastas CTMP e TMP	37
Capítulo II	Materiais e Métodos	41
2.	Matéria – prima utilizada	41
2.1	Análise da pasta termomecânica do engaço da uva, da pasta após o pré-tratamento alcalino e da pasta branqueada	42
2.1.1	Determinação do teor de humidade.....	42
2.1.2	Determinação do teor de cinzas	42
2.1.3	Determinação do teor de extractáveis	43
2.1.4	Determinação de proteínas	44
2.1.5	Determinação de taninos	44
2.1.6	Determinação do teor de lenhina.....	45
2.1.7	Determinação do teor de celulose (Kürschner e Höffer).....	46
2.1.8	Determinação do teor de hemiceluloses	46
2.1.9	Determinação do teor de açúcares.....	47
2.2	Pré-tratamento da pasta termomecânica	48
2.2.1	Pré-tratamento alcalino da pasta termomecânica	48
2.3	Branqueamento da pasta	49
2.3.1	Condições de branqueamento.....	49
2.4	Preparação das folhas de pasta e medição da brancura.....	50
2.5	Ensaio físico-mecânicos	51
2.5.1	Preparação da pasta para a refinação.....	51
2.5.2	Refinação.....	51
2.5.3	Determinação da drenabilidade	51
2.5.4	Determinação da consistência	51
2.5.5	Preparação das folhas	52
2.5.6	Ensaio físico-mecânicos	52
Capítulo III	Resultados e Discussão.....	53
3.	Caracterização química do engaço da uva	53
4.	Obtenção do material fibroso (pasta termomecânica).....	56
4.1	Caracterização química da pasta após o pré-tratamento alcalino	56

5. Branqueamento da pasta termomecânica	58
6. Caracterização química da pasta após o branqueamento.....	65
7. Propriedades papeleiras da pasta branca	66
Capítulo IV Conclusão.....	73
Bibliografia.....	75
Anexo A.....	83

Índice de Figuras

Figura 1: Volume de Vinho produzido em cada Região Vitivinícola (hL) na colheita 2008/2009 ^{Adaptado de [6]}	4
Figura 2: Engaço da uva.	8
Figura 3: Estrutura molecular da celulose ^{Adaptado de [29]}	10
Figura 4: Ligações intra e intra- moleculares nas cadeias de celulose ^[27]	11
Figura 5: Projecção no plano a-c da estrutura cristalina da celulose: (A) Celulose I; (B) Celulose II ^[27]	12
Figura 6: O-Acetil-4-O-metilglucuronoxilana de uma folhosa ^[34]	13
Figura 7: Glucomananas de uma folhosa ^[33]	14
Figura 8: O-Acetilgalactoglucomananas de uma resinosa ^[29]	14
Figura 9: Arabino-4-O-metilglucuronoxilana de uma resinosa ^[35]	15
Figura 10: Álcoois precursores da lenhina: (A) álcool <i>p</i> -cumarílico; (B) álcool coniferílico; (C) álcool sinapílico ^[35]	16
Figura 11: Estrutura de alguns compostos extractáveis. A – Flavenóide, B – Terpenóide, C – Lenhano, D – Estilbeno ^{Adaptado de [41]}	18
Figura 12: Unidades básicas dos cromóforos presentes na lenhina ^{Adaptado de [64]}	26
Figura 13: Estrutura de alguns grupos cromóforos existentes nas pastas químico-mecânicas e mecânicas ^{Adaptado de [64]}	27
Figura 14: Estrutura do ácido peracético ^[69]	31
Figura 15: Principais reacções da lenhina com perácidos: (a) - hidroxilação do anel aromático; (b) - desmetoxilação de estruturas aromáticas; (c) – abertura dos anéis aromáticos por Pa com a formação de ácidos mucónicos; (d) – substituição da cadeia; (e) - quebra de ligação éter β -aril por adição eletrofílica de perácido; (f) - Formação de epóxidos ^[2, 70]	33
Figura 16: Reacção de decomposição do ácido peracético ^[70]	33
Figura 17: Estrutura do ião ditionito ^[75]	35
Figura 18: Equipamento onde se efectua o pré-tratamento com vapor ao engaço da uva. .	41
Figura 19: Refinador.....	41

Figura 20: Teor de lenhina desde o engaçó da uva até à pasta branqueada com a sequência E _{OP} PPY.....	63
Figura 21: Teor de lenhina desde o engaçó da uva até à pasta branqueada através das sequências PPPY e E _{OP} PPY.	65

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição dos subprodutos (Kg/hL) ^{Adaptado de [1, 4]}	5
Tabela 2: Composição química do engaço ^[1-2, 17, 19, 24-25]	9
Tabela 3: Composição mineral do engaço da uva ^{Adaptado de [26]}	9
Tabela 4: Percentagem, em média, de monossacarídeos presentes no engaço da uva ^[2]	15
Tabela 5: Proporção dos diferentes tipos de ligações das unidades de fenilpropano na lenhina em resinosas e em folhosas ^[40]	17
Tabela 6: Classificação e principais características dos agentes de branqueamento ^{Adaptado de [41, 53]}	23
Tabela 7: Condições operacionais utilizadas no pré-tratamento alcalino do engaço de uva.	48
Tabela 8: Condições operacionais utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, na sequência E _{OP} PPY.	50
Tabela 9: Composição química do engaço da uva (% de matéria seca).....	53
Tabela 10: Composição média em monossacarídeos no engaço da uva.	55
Tabela 11: Composição química da pasta após o pré-tratamento alcalino.....	57
Tabela 12: Carga de reagentes e temperatura de cada estágio de branqueamento e brancura da pasta final.....	59
Tabela 13: Aspecto da pasta ao fim de cada estágio de branqueamento e respectivas brancuras.....	63
Tabela 14: Composição química da pasta termo - mecânica após o branqueamento com a sequência E _{OP} PPY.	66
Tabela 15: Resultados dos ensaios físico-mecânicos em dois pontos de refinação (8000 e 14000 rotações).	68
Tabela A.1: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPY.....	83
Tabela A.2: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPY.....	83
Tabela A.3: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPY.....	84

Tabela A.4: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPD.....	84
Tabela A.5: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPaY.....	85
Tabela A.6: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPa.....	85
Tabela A.7: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPaP.....	86
Tabela A.8: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PP.....	86
Tabela A.9: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência E _{Op} PPa.....	87

Introdução

Em Portugal, uma das actividades com maior relevância a nível económico é a vitivinicultura, sendo por isso necessário desenvolver estudos para a utilização dos subprodutos desta actividade. Um dos subprodutos do processo de vinificação é o engaço da uva e, o objecto de estudo deste trabalho.

O aproveitamento do engaço da uva para a produção de pasta celulósica mostra-se uma alternativa com interesse no que diz respeito à valorização deste subproduto, que usualmente é aproveitado para a queima e compostagem [1].

Portugal, com uma superfície vitivinícola de 239951 ha, torna-se extremamente indispensável gerir os resíduos resultantes da vitivinicultura [2].

Este trabalho baseou-se no estudo da caracterização química do engaço da uva, produção de pasta celulósica do tipo termomecânica, seu branqueamento e estudos das propriedades papeleiras das fibras do engaço, encontrando-se dividido em quatro capítulos:

O Capítulo I baseia-se na revisão bibliográfica, na qual se faz um enquadramento a nível nacional do sector vitivinícola, uma caracterização breve dos subprodutos da vinificação bem como da composição química do engaço da uva e uma exposição acerca dos seus principais componentes (celulose, hemiceluloses e lenhina). Neste capítulo também se fala sobre os tipos de pastas: pastas químicas, pastas semi-químicas, pastas químico-mecânicas e pastas mecânicas, assim como o processo de branqueamento de cada um dos tipos de pasta e das sequências de branqueamento que podem ser usadas no branqueamento de pastas CTMP e TMP.

No Capítulo II faz-se a descrição dos métodos e técnicas usadas na caracterização química do engaço, no pré-tratamento alcalino efectuado ao engaço, no branqueamento e nos testes físico-químicos efectuados.

No Capítulo III são apresentados e analisados os resultados alcançados. Começa-se por apresentar a caracterização química da pasta termomecânica do engaço da uva. Posteriormente a caracterização química da pasta após o pré-tratamento alcalino e da pasta branqueada e finalmente são apresentados os resultados relativos às brancuras das pastas branqueadas obtidas e dos ensaios físico-químicos efectuados.

Finalmente, no Capítulo IV estão expostas as conclusões finais deste trabalho.

Capítulo I Revisão Bibliográfica

Neste capítulo far-se-á uma revisão bibliográfica abordando assuntos relativos à vitivinicultura em Portugal, caracterização e valorização dos subprodutos da vinificação, sendo feita uma abordagem mais pormenorizada aos principais constituintes do engaço da uva. Posteriormente, serão feitas breves considerações sobre os tipos de pastas celulósicas e os métodos de branqueamento típicos para cada uma destas. Serão relatados com maior ênfase alguns dos agentes de branqueamento usados para branquear as pastas termomecânicas e, finalmente será feita uma referência às sequências de branqueamento que se podem aplicar neste tipo de pastas celulósicas.

1. O Sector Vitivinícola

1.1 Vitivinicultura em Portugal

Desde longa data, a cultura da vinha e do vinho tem elevada importância na agricultura e na economia portuguesa. Após vários séculos de posse do primeiro lugar no que diz respeito à exportação do vinho, a sua produção, continua ainda hoje a possuir um lugar de destaque na economia do país [3].

Actualmente Portugal tem uma produção anual de cerca de 7 milhões de hL de vinho, o que corresponde a uma vinificação de 10000000 ton/ano de uvas [4], assume o décimo lugar do ranking mundial e o quinto lugar a nível europeu [2, 5]. Segundo dados da colheita de 2008/2009 a produção situou-se nos 5688560 hL [6]. A Figura 1 mostra a produção de vinho em cada região vitivinícola portuguesa na época 2008/2009.

Relativamente ao consumo de vinho em Portugal, segundo dados de 2008/2009, o consumo por habitante situa-se 44,9 L/hab, tendo diminuído relativamente ao 2007/2008 que era de 45,4 L/hab [7].

Em Portugal, a vitivinicultura é uma actividade agrícola de referência, a nível económico e social. Esta actividade abrange uma área de 239951 ha dos 648863 ha de SAU (Superfície Agrícola Utilizada) [2].

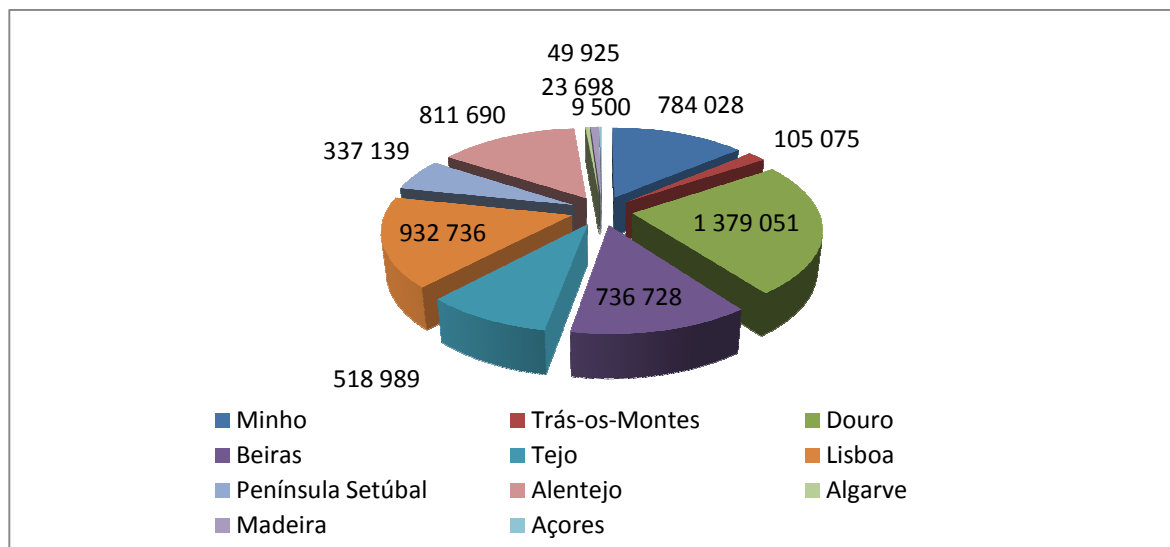


Figura 1: Volume de Vinho produzido em cada Região Vitivinícola (hL) na colheita 2008/2009 ^{Adaptado de [6]}.

Em geral, as actividades agrícolas, nomeadamente, a indústria vinícola produzem quantidades elevadas de subprodutos que, normalmente, não são aproveitados. O aproveitamento dos subprodutos da vinificação tem nestes últimos anos merecido a atenção dos responsáveis pela política vitivinícola. Deste modo, torna-se necessário conhecer a contribuição e respectiva composição destes subprodutos [4].

1.2 Cacho da uva

O cacho da uva é formado pelos bagos e pelo engaço. O engaço da uva corresponde à parte lenhosa e tem como função servir como canal de alimentação e suporte dos bagos, representando 3 – 9% do peso do cacho. Os bagos representam 91 – 97% do peso do cacho e são constituídos pelas películas, as grainhas, e pela polpa, tecido frágil de grandes células tumefactas cuja ruptura origina sumo, ou mosto [2, 4, 8-9].

1.3 Subprodutos do processo de vinificação

A produção do vinho é um processo simples. As uvas são espremidas e o levedo entra em contacto com o açúcar do sumo da uva, convertendo, progressivamente, esse sumo em álcool. Neste processo também ocorre a produção de dióxido de carbono. Após o levedo concluir a sua função o sumo da uva torna-se vinho [10].

Além do vinho, do processo de vinificação também resultam os seus subprodutos. Estes subprodutos resultam das várias operações executadas durante a produção do vinho, e são eles: a borra, o sarro e o bagaço (composto pelo folhelho, grainha e engaço) [11]. A Tabela 1 apresenta a composição dos subprodutos gerados na produção do vinho. Segundo o descrito na literatura, cada 100 L de vinho produzidos geram 31 ou 25 Kg de subprodutos, dependendo se é produção de vinho branco ou tinto [1].

Tabela 1: Composição dos subprodutos (Kg/hL) ^{Adaptado de [1, 4]}.

Vinho Branco		Vinho Tinto
Borra (líquida)	6	4,4
Sarro	0,17	0,10
Bagaço	Folhelho	13,5
	Grainha	4
	Engaço	3

A produção de vinho, em Portugal, tem uma expressão económica relevante, pelo que o aproveitamento dos subprodutos oriundos desta actividade tem, cada vez mais, maior importância.

1.3.1 Borra (líquida)

As borras do vinho correspondem aos resíduos que ficam depositados nos recipientes que contém o vinho após o processo fermentativo, durante o armazenamento ou após tratamento autorizado, assim como o resíduo obtido pela centrifugação ou filtração do vinho [1].

As borras são, essencialmente, compostas por componentes do vinho, detritos vegetais (películas, grainhas e engaços), mucilagens, leveduras de fermentação, sílica, substâncias tartáricas entre outros [11].

A valorização deste subproduto baseia-se na recuperação da sua componente líquida, através da destilação directa, obtendo a aguardente vínica, sendo esta utilizada em várias aplicações e também na extracção do tartarato de cálcio com fim à obtenção do ácido tartárico [1].

1.3.2 Sarro

O sarro corresponde ao resíduo que se forma nas paredes dos recipientes que contém o vinho, formando um revestimento duro [1, 11]. Este subproduto é formado através da cristalização do bitartarato a baixas temperaturas [11].

O sarro é composto, essencialmente, por bitartarato de potássio ácido (cerca de 80%, relativamente à sua massa) [1, 11].

A valorização deste subproduto da vinificação assenta na sua comercialização para fábricas de ácido tartárico [1, 11]. Para o efeito é necessário fazer a sua remoção. Esta pode ser efectuada através da dissolução com água quente e/ou com vapor no decorrer da higienização dos recipientes que contém o vinho [1].

1.3.3 Bagaço

O bagaço é o principal subproduto da vinificação e resulta da prensagem das partes sólidas das uvas e do mosto de mosto-vinho que as embebe. Em média, o bagaço corresponde a 9 – 11% do peso das uvas, quando se fala de bagaços desengaçados e 12 – 14% quando o engaço faz parte do bagaço, no entanto, estes valores são susceptíveis de variação, pois dependem de vários factores, nomeadamente, a natureza das castas, o estado sanitário das uvas, a intensidade da prensagem, e o processo tecnológico envolvido [1, 11].

O bagaço é, essencialmente, constituído por água (60 – 70%), vinho e borras, sendo que a quantidades deste é dependente da prensagem, álcoois, essencialmente etanol, mas também metanol, glicerol, e álcoois superiores, aldeídos, ésteres, ácidos voláteis, polifenóis e taninos, proteínas, celulose, pectinas, sais minerais e resíduos de açúcar [1].

Este subproduto da vinificação tem várias aplicações, de entre as quais se destacam a sua utilização em destilarias para produção de álcool, na produção de ácido tartárico, como fertilizante, combustível, complemento na alimentação animal e na extracção do óleo das grainhas [1, 11-13]. Estudos mais recentes demonstram a possibilidade da utilização do bagaço da uva na remoção de metais pesados de águas residuais [14-16], bem como na extracção de antioxidantes [17].

Como já foi referido na secção 1.3 o bagaço é constituído pelo folhelho, grainha e pelo engaço da uva, sendo cada um destes abordados seguidamente.

1.3.3.1 Folhelho

O folhelho é o segundo componente do bagaço e corresponde a 40 – 50% do peso do bagaço fresco [11]. Este subproduto é composto pelas películas das uvas depois da desidratação e separação dos outros componentes do bagaço (grainhas e engaço) [1].

Segundo estudos efectuados ao folhelho este tem entre 20,0 – 27,0% de celulose [1, 6, 18], 13,8% de taninos, 22,4% de lenhina e 18,8% de proteínas [18], contendo também matérias minerais e matérias gordas [1].

Existem dois tipos de folhelho, o fino que apenas tem na sua constituição as películas das uvas e o grosseiro constituído por grainhas ocas, pedicelos, pequenos fragmentos do engaço e películas mais grosseiras [1].

No que diz respeito à sua utilização, o folhelho pode ser utilizado como adubo húmico (seco ou húmido), integrar a alimentação animal e como combustível [1].

1.3.3.2 Grainha

A grainha representa 20 – 25% do peso do bagaço húmido ou aproximadamente 40% do bagaço prensado e desengaçado [1], relativamente ao peso a uva, a grainha corresponde a cerca de 3% do seu peso [1].

As grainhas são, essencialmente, constituídas por 25 – 45% de água, 4 – 10% de taninos condensáveis, 2 – 4% de matérias minerais, 14 – 20% de matéria gorda e 30 – 33% de celulose [1, 19].

A valorização deste subproduto assenta na produção de óleo de grainha da uva, cujo rendimento de produção pode ser superior a 15% [1], que devido ao elevado teor em ácido linoleico e em compostos fenólicos concede-lhe características nutricionais benéficas para a saúde [11, 13]. As grainhas podem, ainda, ser usadas nas indústrias de rações e adubos, na extracção de taninos para aplicação nas áreas de farmacologia e enologia, devido ao seu poder calorífico também pode ser utilizado como combustível [1]. A partir das grainhas também é possível extrair proteínas, extractos aromáticos, etanol e lenhina [1].

1.3.3.3 Engaço da uva

O engaço da uva é constituído pelo pedúnculo e pelos pedicelos (ramificações mais curtas), tem como função suportar e servir de via de alimentação aos bagos [2, 20]. A Figura 2 mostra o engaço da uva, sendo que este representa 3 – 9% do peso do cacho [8] e é rico em compostos fenólicos. Este constitui cerca de 30% do peso do bagaço fresco, sendo o constituinte do bagaço que apresenta menor valor [11], este quando separado por máquina apropriada constitui 3,5 – 4,5% da massa total da vindima [4].



Figura 2: Engaço da uva.

Este subproduto da vinificação pode ter diversas formas de valorização, nomeadamente: a compostagem [21-22]; remoção de metais pesados de efluentes líquidos [14-15]; recuperação de antioxidantes naturais [23-24]; combustível, pois tem um poder calorífico na ordem dos 2000 a 2500 Kcalorias/Kg nos secadores de grainhas e folhelho [1, 11]; fertilizante orgânico em terrenos [11]. Em França, o engaço também é utilizado para filtração de águas residuais das borras antes da fase de depuração. Os filtros depois de entupidos pelas impurezas dessas borras, são um óptimo composto orgânico para os terrenos [11].

Apesar de a informação ser bastante escassa, a Tabela 2 mostra os dados disponíveis na literatura relativamente à composição química do engaço da uva.

Tabela 2: Composição química do engaço ^[1-2, 17, 19, 24-25].

Componente	Percentagem (%)
Cinzas	5 – 10
Celulose	24 – 38
Lenhina Insolúvel	20 – 33
Hemiceluloses	14 – 21
Taninos condensados	16 – 21
Extractáveis	
Solventes Orgânicos	1 – 3
Água Quente	17 – 24

Devido ao teor de potássio e de outros componentes minerais que o engaço da uva possui [21, 26], este é muitas vezes utilizado no processo de compostagem para a fertilização dos solos. A Tabela 3 apresenta os principais minerais encontrados no engaço da uva.

Tabela 3: Composição mineral do engaço da uva ^{Adaptado de [26]}.

Parâmetro	(g·Kg⁻¹) de engaço
Potássio (K)	32,4
Sódio (Na)	0,56
Cálcio (Ca)	9,31
Magnésio (Mg)	1,70

1.3.3.3.1 Principais componentes do engaço

São vários os componentes que constituem o engaço na uva, mas os que mais abundam e, devido à sua natureza lenhocelulósica, são a celulose, as hemiceluloses e a lenhina. Seguidamente cada um deles será descrito, fazendo-se também uma descrição dos extractáveis.

1.3.3.3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante e pode ser encontrado nas paredes celulares das células vegetais e micróbios. É um homopolissacarídeo composto por unidades de β -D-glucopirranose que estão ligadas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ [27], cuja unidade estéreo-regular é a celobiose (Figura 3) [28]. O grau de polimerização da celulose na madeira aproxima as 10000 unidades de D-glucopirranose, podendo atingir as 15000 unidades, para algumas espécies com por exemplo o algodão [2].

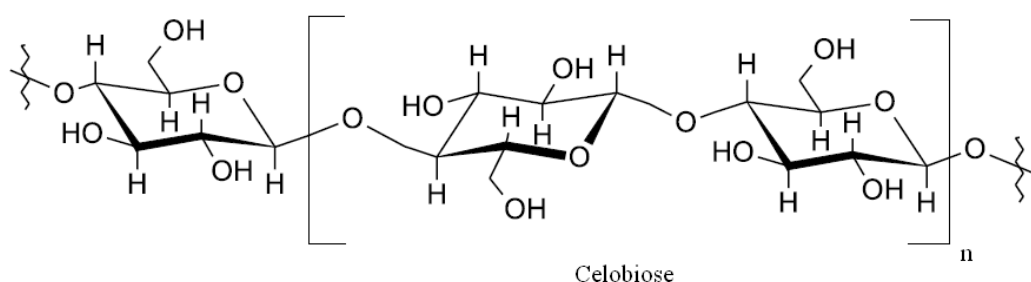


Figura 3: Estrutura molecular da celulose Adaptado de [29].

Cada unidade de D-glucopirranose exibe grupos hidroxilos nas posições C-2, C-3 e C-6 [30]. O comportamento químico da celulose é afectado pelos grupos hidroxilo presentes nas unidades de D-glucopirranose e são eles que proporcionam a elevada tendência para formação ligações por pontes de hidrogénio intra e inter-moleculares, à celulose (Figura 4). Ao nível interno (ligações intra-moleculares) a celulose estabelece ligações por pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilos dos carbonos 3 e 5 e os grupos hidroxilo dos carbonos 6 e 2, respectivamente. Este tipo de ligações é responsável por uma alguma rigidez existente nas cadeias unitárias. Ao nível externo, (ligações inter-moleculares) as ligações por pontes de hidrogénio são estabelecidas entre moléculas de celulose adjacentes e estas efectuem-se entre os grupos hidroxilo ligados aos carbonos 6 e 2 e, são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares [2, 27].

As moléculas de celulose são completamente lineares, apesar de terem uma forte tendência para formar pontes de hidrogénio, quer internamente, quer externamente. Por isso, as moléculas de celulose agregam-se para formar microfibrilas, onde estão presentes regiões cristalinas e regiões amorfas. O grau de cristalinidade da celulose é definido como a proporção relativa de massa de celulose cristalina relativamente à massa total de celulose.

O grau de cristalinidade varia consoante a planta em causa, essa variação é normalmente de 55 – 75%, situando-se em 60% no caso de madeiras e atingindo os 75% no caso do algodão. As microfibrilas, por sua vez, formam a fibra de celulose. Pela estrutura de fibras alongadas e pela capacidade de formar quer intra, quer interligações por pontes de hidrogénio, a celulose tem boas propriedades de tracção e é insolúvel na maioria dos solventes [27]. As microfibrilas ao se associarem a outros componentes proporcionam rigidez à planta. Na madeira, estas encontram-se imersas numa matriz constituída por polissacarídeos e lenhina [2].

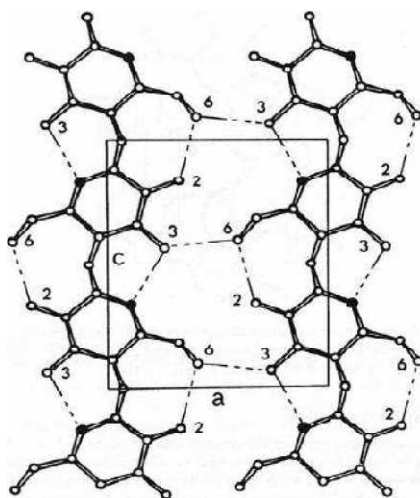


Figura 4: Ligações intra e intermoleculares nas cadeias de celulose ^[27].

Através da difracção do raio-X é possível obter informação sobre a estrutura supramolecular da celulose, mostrando que esta pode apresentar diferentes formas cristalinas (polimorfismos) [31]. A celulose nativa, predominantemente, adota a forma de celulose I, embora também existam outros polimorfismos na celulose nativa [31]. A estrutura cristalina da celulose nativa (celulose I), Figura 5, pode ser descrita como uma célula unitária monoclinica que contém duas cadeias de celulose paralelas [2, 30]. As cadeias da celulose nativa estão ligadas através de ligações de Van Der Waals em planos adjacentes e por pontes de hidrogénio no mesmo plano [27].

A celulose II (Figura 5), também designada por celulose regenerada está ligada por pontes de hidrogénio entre planos adjacentes e no mesmo plano sendo por isso mais estável que a celulose I. No caso da celulose regenerada, esta tem um arranjo anti-paralelo, isto é, os terminais redutores da celobiose estão orientados em sentidos opostos [27].

A Celulose III e a celulose IV resultam da celulose I e II, quando estas são sujeitas a tratamentos químicos e ao calor [27].

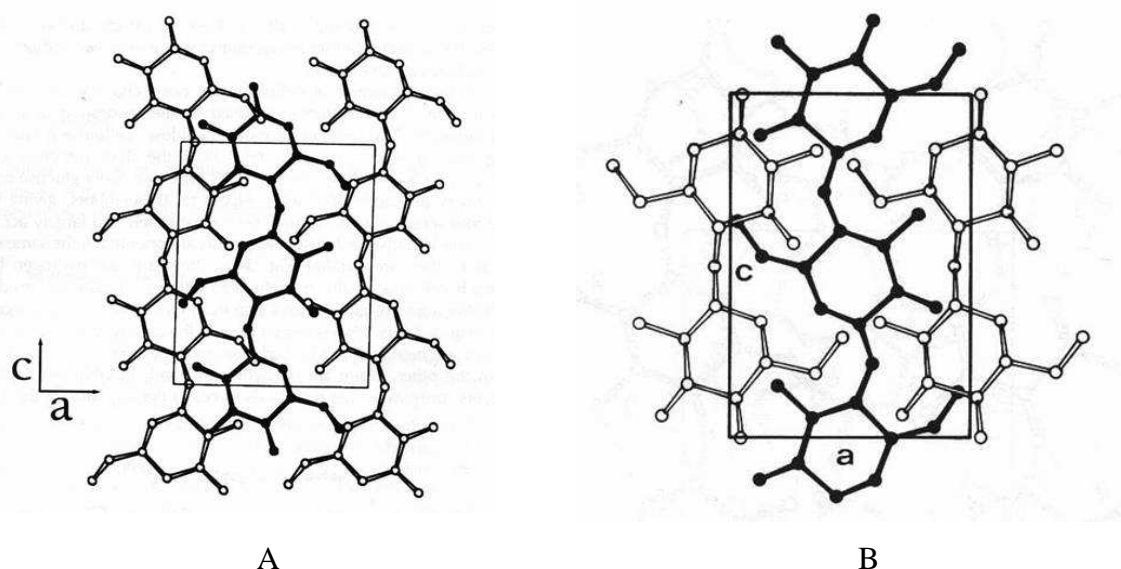


Figura 5: Projecção no plano a-c da estrutura cristalina da celulose: (A) Celulose I; (B) Celulose II [27].

Estudos mais recentes de RMN de ^{13}C CP/MAS e de difracção de raios-X evidenciaram que celulose I é, predominantemente, composta por uma mistura de duas formas polimórficas, a celulose I_α e a I_β [2, 31]. Estas duas formas polimórficas diferem entre si na conformação molecular sendo que a celulose I_α possui uma célula unitária triclinica e a celulose I_β possui uma célula unitária monoclinica e nas ligações por pontes de hidrogénio e são estas diferenças que podem intervir nas propriedades físicas da celulose [2, 31-32]. A celulose I_α é metaestável e pode ser convertida em celulose I_β através de recozimento [32]. Acredita-se, no entanto, que estes dois domínios cristalinos coexistem nas microfibrilas em diferentes proporções, dependendo da sua origem [31].

Segundo estudos efectuados ao engão da uva, o tipo de celulose presente é celulose I e, esta apresenta elevado grau de cristalinidade (75,4%) [2].

1.3.3.3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, na sua maioria, são heteropolissacarídeos que se encontram associados à celulose, existindo também homopolissacarídeos, como é o caso do amido. Originalmente, eram consideradas intermediárias na síntese da celulose [27]. As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são amorfas, o que permite que grande parte dos agentes químicos as atinja com elevada facilidade. As hemiceluloses também se distinguem da celulose uma vez que apresentam cadeias mais curtas e ramificadas. Na madeira seca, as hemiceluloses representam 20 a 30% de seu peso, e o seu grau de polimerização varia entre 100 e 200 unidades [2, 27].

A constituição das hemiceluloses baseia-se em vários monossacarídeos, entre os quais, D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, L-ramnose e o ácido 4-O-metil-D-glucurónico [27].

Dependendo do tipo de madeira, (folhosas ou resinosas) as hemiceluloses variam quanto à natureza e abundância relativa dos monossacarídeos que as constituem. Nas madeiras de folhosas são mais abundantes a glucuronoxilanas (15 – 30%) seguida das glucomananas (2 – 5%), já para madeiras de resinosas as hemiceluloses predominantes galactoglucomananas (cerca de 20%) seguidas das arabinoglucuronoxilanas (5 – 10%) [27].

As glucuronoxilanas são compostas por uma cadeia principal de unidades de xilopirranose, ligadas entre si através de ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, algumas destas unidades encontram-se substituídas pelo ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico no C-2 (Figura 6) [33]. Nos C-2 e C-3, muitos dos resíduos de xilose são substituídos por grupos acetilo (cerca de sete grupos acetilo em cada dez unidades de D-xilose) [27].

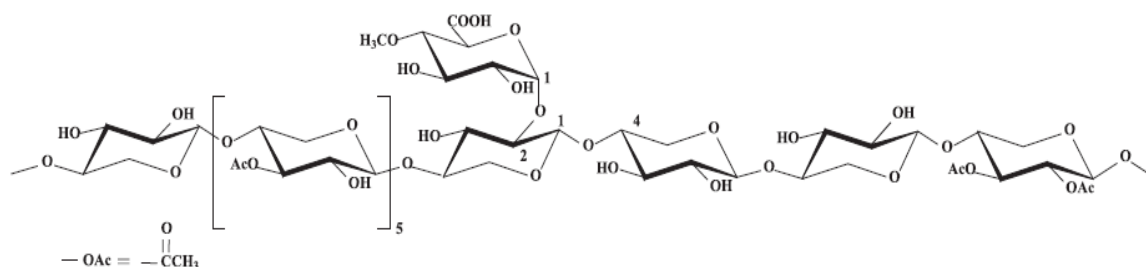


Figura 6: O-Acetil-4-O-metilglucuronoxilana de uma folhosa ^[34].

As glucomananas apresentam uma estrutura linear, sendo compostas por β -D-glucopirranose e β -D-manopirranose ligadas entre si através de ligações (1 \rightarrow 4) (Figura 7). A razão entre glucose e manose varia entre 1:1 e 1:2. As glucomananas são muito sensíveis a condições ácidas, sendo facilmente despolimerizadas [2, 27].

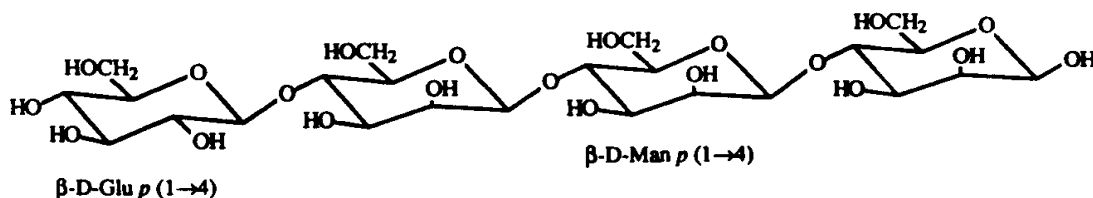


Figura 7: Glucomananas de uma folhosa ^[33].

As galactoglucomananas possuem uma cadeia linear ou pouco ramificada. A cadeia principal é formada por unidades de glucose e manose unidas por ligações do topo β (1 \rightarrow 4), com substituição em C-6 por unidades de α -D-galactopirranose (Figura 8). A razão entre as unidades de galactose, glucose e manose é de 1:1:3, respectivamente [27].

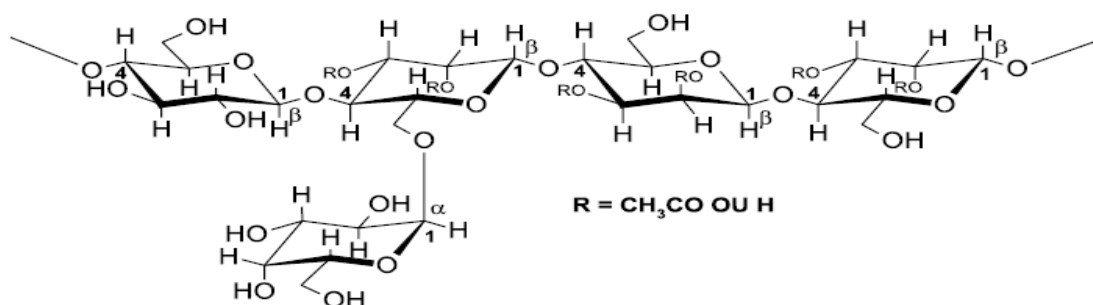


Figura 8: O-Acetilgalactoglucomananas de uma resinosa ^[29].

As arabinoglucuronoxilanas são o principal heteropolissacarídeo presente, nos produtos agrícolas [24]. Esta hemicelulose é constituída por uma cadeia principal formada por unidades de xilopirranose, ligadas entre si através de ligações do tipo β (1 \rightarrow 4) e, parcialmente substituídas em C-2 pelo ácido 4-O-metil- α -D-glucurônico, unidos por ligações do tipo α (1 \rightarrow 2) e em C-3 pelo α -arabinofuranose ligados através de ligações α (1 \rightarrow 3) (Figura 9) [27].

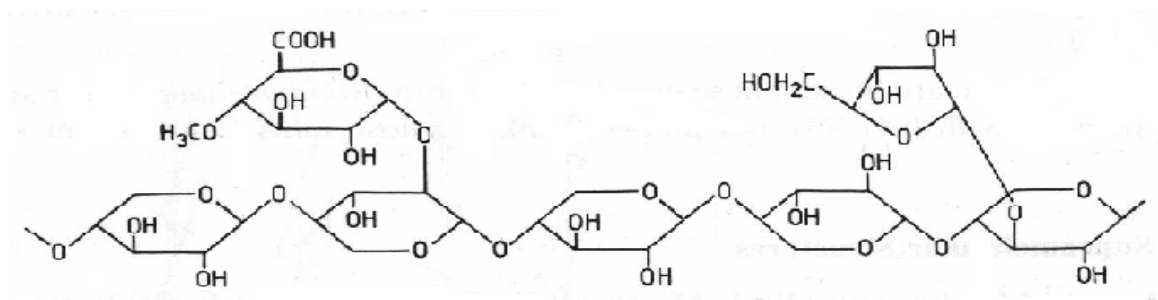


Figura 9: Arabino-4-O-metilglucuronoxilana de uma resinoso^[35].

Além das hemiceluloses acima referidas, as resinosas tem na sua constituição outros polissacarídeos, embora estejam presentes em menores quantidades, entre os quais, ao amido e substâncias pécicas.

O amido é composto por α -amilose (20-30%) e amilopectina (70-80%). A α -amilose é um polímero linear constituído por uma cadeia sequencial de unidades de D-glucose unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$. A amilopectina é constituída por unidades de D-glucose unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ mas com ramificações $\alpha(1\rightarrow6)$ [24, 27, 36].

As substâncias pécicas mais comuns são as ramnoglaturanas, as arabinanas, as galactanas e as arabinogalactanas. As unidades mais usuais nos polissacarídeos pécicos são o ácido D-galacturónico, a D-galactose, a L-arabinose e a L-ramnose [2, 27].

Como se constata na Tabela 4, os monossacarídeos predominantes no engaço da uva são a glucose, a xilose, seguindo-se a arabinose e a galactose, sendo que os 62,7% de glucose são oriundos não só da celulose, mas também de algumas hemiceluloses.

Tabela 4: Percentagem, em média, de monossacarídeos presentes no engaço da uva^[2].

Monossacarídeos	%($m_{\text{mon}}/m_{\text{tmon}}$)
Ramnose	1,7
Fucose	<0,2
Arabinose	5,5
Xilose	20,4
Manose	4,8
Galactose	4,9
Glucose	62,7

Segundo [2], e estudando a composição química do engaço da uva, verificou que as xilanas são o segundo polissacarídeo mais abundante no engaço, representando cerca de 12%, logo a seguir à celulose.

1.3.3.3.3 Lenhina

A lenhina é um polímero aromático natural, irregular, amorfo constituído por unidades de fenilpropanóicos ligados por várias ligações do tipo éter e C – C presente nas paredes celulares das células vegetais, esta proporciona o suporte mecânico às plantas, facilita o transporte de nutrientes e impede o ataque de microrganismos [37-38]. A lenhina é bastante resistente à hidrólise e é a maior fonte de polímero aromático existente [39].

A estrutura da lenhina é complexa e deriva de três álcoois cinamílicos precursores, que diferem entre si de acordo com o grau de metoxilação, são eles, o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico, cujas estruturas podem ser observadas na Figura 10. Os álcoois precursores constituem as unidades de fenilpropano que formam a lenhina [40].

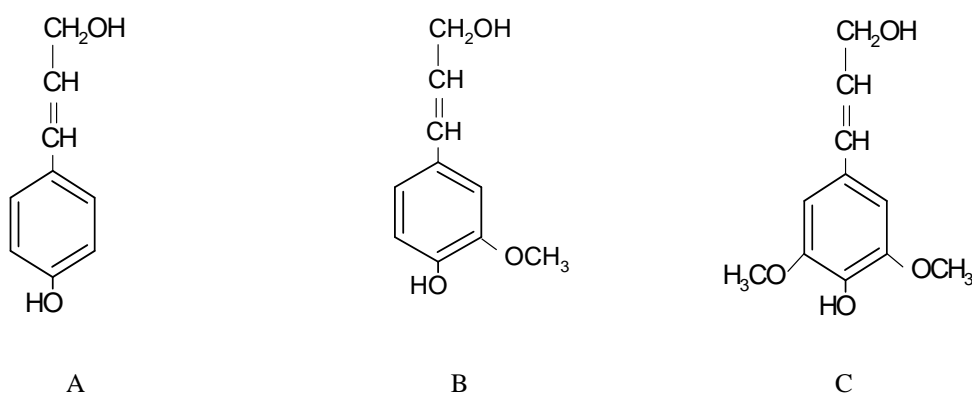


Figura 10: Álcoois precursores da lenhina: (A) álcool *p*-cumarílico; (B) álcool coniferílico; (C) álcool sinapílico ^[35].

Os álcoois precursores originam unidades específicas na molécula de lenhina, assim o álcool *p*-cumarílico origina unidades de *p*-hidroxifenilpropano (H), o álcool coniferílico origina a unidades guaiacilpropano (G) e o álcool sinapílico origina unidades siringilpropano (S) [20, 40].

A abundância de unidades de H, G e S variam consoante o tipo de espécie. No caso das gimnospérmicas as unidades mais abundantes são as guaiacilo (G), já as angiospérmicas e as gramíneas são essencialmente constituídas por unidades de hidroxifenilo (H) e de siringilo (S) [40]. Segundo estudos efectuados ao engaço da uva [2], este contém elevada quantidade de unidades de guaiacilo (G), embora também tenha unidades de siringilo (S) e em quantidades vestigiais unidades de hidroxifenilo (H). Estes mesmos estudos mostram que a razão H:G:S, para o engaço da uva é de 3:71:26 [2].

A lenhificação é o processo para que ocorra a ligação das unidades de fenilpropano, através de reacções de acoplamento radicalar [2]. As unidades de fenilpropano ligam-se por ligações C – C ou por ligações éter [38], sendo que estas últimas são as que mais predominam, cerca de dois terços [40]. O conhecimento acerca das ligações torna-se crucial para compreender as reacções de degradação da lenhina quer nos processos de produção quer nos de branqueamento da pasta [40]. A Tabela 5 apresenta a abundância dos vários tipos de ligações na madeira de resinosas e de folhosas [40].

Tabela 5: Proporção dos diferentes tipos de ligações das unidades de fenilpropano na lenhina em resinosas e em folhosas ^[40].

Ligações	Resinosas	Folhosas
β -O-4	40 – 50	50 – 60
α -O-4	2 – 8	2 – 7
β -5	9 – 12	2 – 6
5-5	10 – 11	2 – 5
4-O-5	2 – 4	5 – 9
β -1	4 – 7	1 – 3
β - β	2 – 10	3 – 15

As ligações mais abundantes entre as unidades de fenilpropano, no engaço da uva são as β -O-4 e β -5. A lenhina presente é muito condensada e quando sujeita ao processo de deslenhificação é menos reactiva [2]. É, ainda, de realçar que a reactividade da lenhina também depende do tipo de grupos funcionais que se ligam às unidades de fenilpropano, dos quais se podem destacar os grupos metóxilos, hidróxilos alifáticos, hidróxilos fenólicos e os carboxílicos [40].

1.3.3.3.1.4 Extractáveis

Para além da celulose, das hemiceluloses e da lenhina, a madeira também tem na sua constituição extractáveis.

Os extractáveis são compostos químicos orgânicos e são componentes não estruturais da madeira segregados pelas células, que podem ser total ou parcialmente solúveis em solventes orgânicos ou em água [41-45]. Estes compostos apresentam baixo peso molecular, são, essencialmente, de natureza extra celular e garantem 1 – 5% do peso da madeira [41-43, 45].

Os extractáveis distinguem-se em compostos alifáticos, como ácidos gordos esterificados (nomeadamente triglicerídeos), álcoois, esteróis e cetonas, compostos terpénicos, compostos fenólicos, que incluem fenóis simples, estilbenos e polifenóis, sendo estes últimos, principalmente, taninos condensados, nas resinosas, e taninos condensados ou hidrolisáveis, nas folhosas. A Figura 11 mostra a estrutura de alguns extractáveis [41, 43, 45].

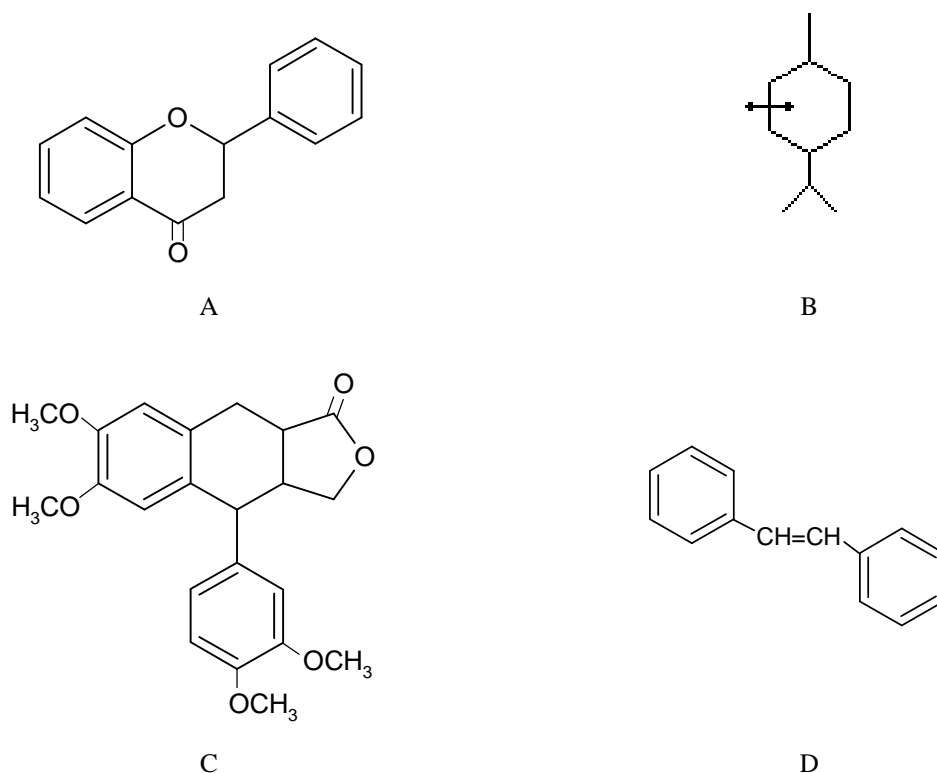


Figura 11: Estrutura de alguns compostos extractáveis. A – Flavenóide, B – Terpenóide, C – Lenhano, D – Estilbeno ^{Adaptado de [41].}

1.4 Tipos de pastas celulósicas

A pasta celulósica é o produto principal da madeira, esta é predominantemente utilizada na indústria papelreira mas também é utilizada para a obtenção de derivados da celulose [46].

Os processos de obtenção da pasta celulósica têm com principal propósito a separação das fibras. As fibras podem ser separadas através de processos químicos ou mecânicos ou então pela junção dos dois. De acordo com o tipo de processo utilizado para a separação das fibras, as pastas podem ser agrupadas em químicas, semi-químicas, químico-mecânicas e mecânicas [46].

1.4.1 Pastas químicas

No processo de cozimento químico a lenhina é removida quase por completo, pois as fibras são facilmente separadas, e retiradas através do digestor ou posteriormente através de tratamento mecânico [46]. A produção de pastas celulósicas químicas actualmente é efectuada através de dois métodos: em meio ácido, processo ao sulfito, onde as aparas de madeira são cozidas numa mistura de ácido sulfuroso e iões bissulfureto, de modo a dissolver a lenhina; meio alcalino, processo ao sulfato (Kraft), em que as aparas de madeira são cozidas numa solução de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio [46-47], que consistem no cozimento das aparas da madeira com químicos adequados, em condições de elevada temperatura e pressão [2].

Os métodos usados para a obtenção deste tipo de pastas, além de removerem grande parte da lenhina, também degradam e dissolvem parte das hemiceluloses e da celulose, o que proporciona um baixo rendimento na produção deste tipo de pasta (40 – 50%) [2, 47-48].

As pastas químicas são úteis para a produção de papel de elevada qualidade, com grau de brancura elevado, pois como é removida grande parte da lenhina este tipo de pasta é fácil de branquear [35].

1.4.2 Pastas semi-químicas

As pastas semi-químicas resultam do cozimento das aparas de madeira em condições mais suaves, em menos tempo e com dissolução parcial da lenhina [46]. A sua produção é efectuada combinando métodos químicos e mecânicos [48].

O processo de cozimento das aparas usado na produção deste tipo de pastas é o Semi-Químico Neutral Sulfito (NSSC), este processo utiliza o licor de cozimento do sulfito de sódio, tamponizado com o carbonato de sódio, com o objectivo de neutralizar os ácidos orgânicos libertados pela madeira, durante o cozimento [48].

O rendimento destas pastas é de 75 – 85% [48].

1.4.3 Pastas químico-mecânicas

As pastas químicas – mecânicas são produzidas combinando métodos químicos e mecânicos [48].

Inicialmente, as aparas da madeira, são tratadas através de químicos, este tratamento ocorre antes da desfibrilação e é efectuado em condições suaves, normalmente, usando soluções alcalinas de sulfito de sódio a temperaturas elevadas[46-47], posteriormente as aparas são sujeitas a um tratamento mecânico rigoroso para que as fibras sejam separadas [47].

A qualidade deste tipo de pastas é ligeiramente superior, relativamente às pastas mecânicas, embora o rendimento seja ligeiramente inferior, cerca de 85 a 90% [47].

1.4.4 Pastas mecânicas

O processo de moagem das aparas de madeira, em presença de vapor de água constitui a base para um tratamento mecânico [46]. Durante este processo, as fibras são desfibriladas das aparas de madeira resultando fibras mais ou menos danificadas, tal como as fibras são agregadas e sofrem um efeito de latência as pastas produzidas são de baixa qualidade [47].

Além do elevado teor de lenhina que estas pastas apresentam, proporcionando pastas altamente coradas [47], outra desvantagem está associada à quantidade elevada de energia necessária para a sua produção [46]. Por outro lado a vantagem da produção deste

tipo de pastas está subjacente no facto do processo poder ser rapidamente alterado, caso a qualidade da pasta não seja a desejável [49].

O rendimento deste tipo de pastas situa-se entre os 90 a 95% [47].

1.5 Branqueamento

O processo de branqueamento de pastas é um dos mais dispendiosos e com maior grau de complexidade na produção de papel [41].

O branqueamento da pasta celulósica é feito com os objectivos de remover a lenhina residual, que persiste na pasta após o cozimento, e atingir a brancura desejada, ou seja, reduzir os grupos cromóforos, grupos que conferem uma cor amarelada à pasta, pelo facto de absorverem luz [43, 50]. O processo de branqueamento é, normalmente, realizado em vários estágios, pois num único estágio não é possível atingir a brancura desejada sem que os polissacarídeos se degradem [43].

No decorrer do processo de branqueamento a pasta atinge a brancura desejada através da aplicação das quantidades adequadas dos agentes de branqueamento nos vários estágios sucessivos, que podem ser intercalados com lavagens e por vezes com extracções alcalinas. Uma sequência de branqueamento pode ser constituída de 3 a 7 estágios [43].

O branqueamento é feito através dos agentes de branqueamento (produtos químicos), que reagem com as fibras que se encontram na pasta [50]. Os agentes químicos mais frequentes são o cloro, o dióxido de cloro e oxigénio [51]. Embora, devido aos problemas ambientais os agentes químicos à base de cloro elementar tendem a ser banidos, sendo usados o dióxido de cloro, o oxigénio, o peróxido de hidrogénio e o ozono [51].

Os agentes de branqueamento podem ser divididos em duas classes: os que são totalmente livre de cloro e de compostos clorados TCF (*Totally Chlorine Free*), e os que abrangem compostos clorados, excepto o cloro ECF (*Elemental Chlorine Free*).

Dependendo do tipo de pastas que se quer branquear, o branqueamento pode ser feito de duas formas: por deslenhificação ou por preservação da lenhina [51]. No branqueamento por deslenhificação, a lenhina que não foi removida durante o processo de cozimento é continuamente degradada, através de agentes químicos específicos e a temperaturas baixas. A lenhina é convertida em substâncias solúveis que podem ser eliminadas através da extracção alcalina. Este tipo de branqueamento é o mais aplicado

para branquear pastas químicas. No caso de o branqueamento ser efectuado preservando a lenhina, os agentes químicos reagem com a lenhina descolorando a pasta, mas a lenhina não é removida desta. Este método é muito usado para branquear pastas de elevado rendimento, como é o caso das pastas mecânicas [52].

A Tabela 6 apresenta a classificação e as principais características dos agentes de branqueamento mais comumente utilizados.

Tabela 6: Classificação e principais características dos agentes de branqueamento Adaptado de [41, 53].

	Agente de Branqueamento			Cloro Elementar	ECF	TCF	Função	Tipo de Pasta	Vantagens	Desvantagens
	Nomenclatura	Nome	Fórmula Química							
Alcali	E	Hidróxido de Sódio	NaOH			×	Hidrólise e solubilização da lenhina	Q	Eficaz e económico	Escurecimento da pasta
Oxidantes	C	Cloro	Cl ₂	×			Oxidação da lenhina	Q	Deslenhificação económica e eficiente.	Formação de organoclorados; Altamente corrosivo
	H	Hipoclorito	ClO ⁻	×			Oxidação, descoloração e solubilização da lenhina	Q	Facilidade de Produção e uso; Baixo custo	Possíveis perdas da força na pasta; Formação de clorofórmio
	D	Dióxido de Cloro	ClO ₂		×		Oxidação, descoloração e solubilização da lenhina; Protecção contra degradação da celulose.	Q	Confere elevada brancura com perdas de força de pasta reduzidas; Bom agente branqueador	Necessidade de ser feito no local; Custo elevado; Alguma formação de organoclorados; Altamente corrosivo.
	O	Oxigénio	O ₂			×	Oxidação e solubilização da lenhina	Q	Baixos custos; Origina efluentes livres de cloro elementar.	Elevado custo de implementação; Possíveis perdas de força de pasta. Elevados custos químicos;
	P	Peróxido de Hidrogénio	H ₂ O ₂			×	Oxidação e descoloração da lenhina	Q e M	Fácil de usar; Baixo custo	Hipótese de causa de perda de força de pasta.
	Z	Ozono	O ₃			×	Oxidação, descoloração e solubilização da lenhina	Q	Eficiência; Origina efluentes livres de cloro elementar.	Necessidade de ser feito no local; Custo elevado
	Y	Ditionito de Sódio	Na ₂ S ₂ O ₄			×	Redução e descoloração da lenhina em pastas de alto rendimento	M	Fácil de usar; Baixo custo	Decomposição rápida; Ganhos de brancura limitados
Redutores										

1.5.1 Branqueamento de pastas químicas

Em sequências de branqueamento com vários estágios, existem estágios para a deslenhificação e estágios para o branqueamento. Tipicamente, nas sequências de deslenhificação, em pastas químicas, a lenhina residual é removida e solubilizada por um único agente oxidativo ou pela combinação de vários como o cloro, o dióxido de cloro, o oxigénio, o peróxido de hidrogénio e o ozono em conjunto com extracções alcalinas (NaOH) [54].

Na etapa de branqueamento os agentes oxidativos que podem ser usados são o dióxido de cloro, o hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogénio, que são usados para remover os grupos cromóforos existentes na lenhina e outros que se formam durante o cozimento e o pré-branqueamento [54].

O cloro é usado no primeiro estágio de deslenhificação, logo após o cozimento da pasta. Este agente é escolhido, não só, devido ao seu baixo custo mas também à melhoria que proporciona na selectividade da reacção com a lenhina comparativamente com os materiais de natureza celulósica [55].

O uso de cloro no branqueamento de pastas está a diminuir rapidamente, facto que se deve à formação de compostos organoclorados, que causam problemas ambientais, estando o seu uso a ser eliminado em vários países [55].

Por outro lado a aplicação deste tipo de agente de branqueamento também tem vantagens, nomeadamente, na solubilização e remoção dos metais presentes nas pastas. Estas vantagens resultam dos baixos valores de pH a que são realizados estes estágios [55].

O uso de dióxido de cloro substituiu o cloro de forma a proteger a resistência da pasta. Esta substituição resultou num efeito sinérgico garantindo uma melhoria a deslenhificação [56].

Quando se usa dióxido de cloro no branqueamento de pastas, grande parte deste é reduzido a cloreto, e a restante parte é reduzida em ligações orgânicas com cloro [57].

A escolha da utilização de dióxido de cloro no processo de deslenhificação tem em consideração a maior economia nos custos [56].

O processo de deslenhificação com oxigénio pode ser definido usando oxigénio e uma base que remove substancialmente a fracção de lenhina da pasta crua. Este processo é, usualmente, conduzido sob pressão e a deslenhificação é, normalmente, entre 35 – 50%. O

uso de oxigénio é normalmente feito em pastas Kraft mas também pode ser aplicado em pastas ao sulfito, pastas não provenientes da madeira e em outros tipos de pastas [58].

O branqueamento de pastas Kraft com agentes derivados do oxigénio, como o peróxido de hidrogénio e o ozono é cada vez mais usual [59].

Uma vantagem da aplicação do oxigénio no branqueamento de pastas químicas é o seu baixo custo e a sua eficiência [59], sendo por isso cada vez mais utilizado para branquear quer em sequências ECF (*Elemental Chlorine Free*) e TCF (*Totally Chlorine Free*) [59].

O branqueamento com oxigénio tem benefícios ambientais, uma vez que os produtos químicos que são aplicados à pasta e os materiais que são retirados da pasta são conciliáveis com o sistema de recuperação química do processo Kraft [58], o que permite a reciclagem do estágio de oxigénio, diminuindo o impacto ambiental na instalação de branqueamento [58].

No caso de se estar a branquear com peróxido de hidrogénio as pastas Kraft, estas devem ser tratadas com EDTA (*Ethylenediamine tetraacetic acid* ou *ácido etilenodiamino tetra-acético*), pois se não se removerem os metais de transição, estes vão decompor o peróxido de hidrogénio através dos radicais livres, provocando uma diminuição da força nas fibras da pasta [60].

O uso de peróxido de hidrogénio no branqueamento de pastas químicas proporciona maior brilho na pasta, e que este seja estável [61].

Nas pastas químicas o branqueamento usando peróxido de hidrogénio é feito para reforçar os estágios de extracção alcalina e reduzir o número Kappa para que se atinja, no primeiro estágio, a deslenhificação pretendida. Também se usa peróxido de hidrogénio para reduzir a quantidade de dióxido de cloro a aplicar nos estágios finais [62].

O ozono é um agente oxidante poderoso, que reage com a maioria dos materiais orgânicos incluindo os materiais de natureza lenhocelulósica. Este agente é usado em processos de oxidação no branqueamento[63].

A aplicação do ozono em estágios de branqueamento é vantajoso comparativamente com o uso de cloro e dióxido de cloro, uma vez que há químicos que podem ser recuperados no processo [63].

A principal desvantagem da utilização do ozono é a sua baixa solubilidade em água, além de ser tóxico, mesmo em pequenas quantidades, também é pouco selectivo relativamente ao cloro e ao dióxido de cloro[63].

1.5.2 Branqueamento de pastas químico-mecânicas e mecânicas

O branqueamento em pastas químico-mecânicas tem como objectivo remover selectivamente os grupos cromóforos (grupos que fornecem cor à pasta) e em simultâneo preservar o elevado rendimento da pasta [64]. Na prática, este processo envolve agentes de branqueamento como o peróxido de hidrogénio e o hidrossulfito de sódio [64].

As unidades básicas dos cromóforos presentes na lenhina são os grupos carbonilo, os grupos etilénicos e os anéis aromáticos, estes estão apresentados na Figura 12 [64].

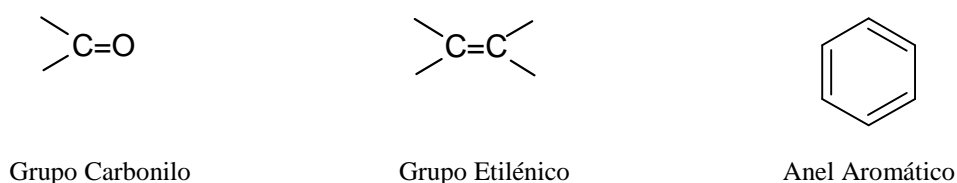


Figura 12: Unidades básicas dos cromóforos presentes na lenhina Adaptado de [64].

Quando isoladas, as unidades básicas dos cromóforos não concedem cor à pasta, a sua coloração surge quando estas se conjugam entre si [41].

Há uma grande variedade de grupos cromóforos. A sua distinção baseia-se no tipo de grupos funcionais conjugados. A Figura 13 mostra alguns grupos cromóforos presentes nas pastas químico-mecânicas e mecânicas[41, 64].

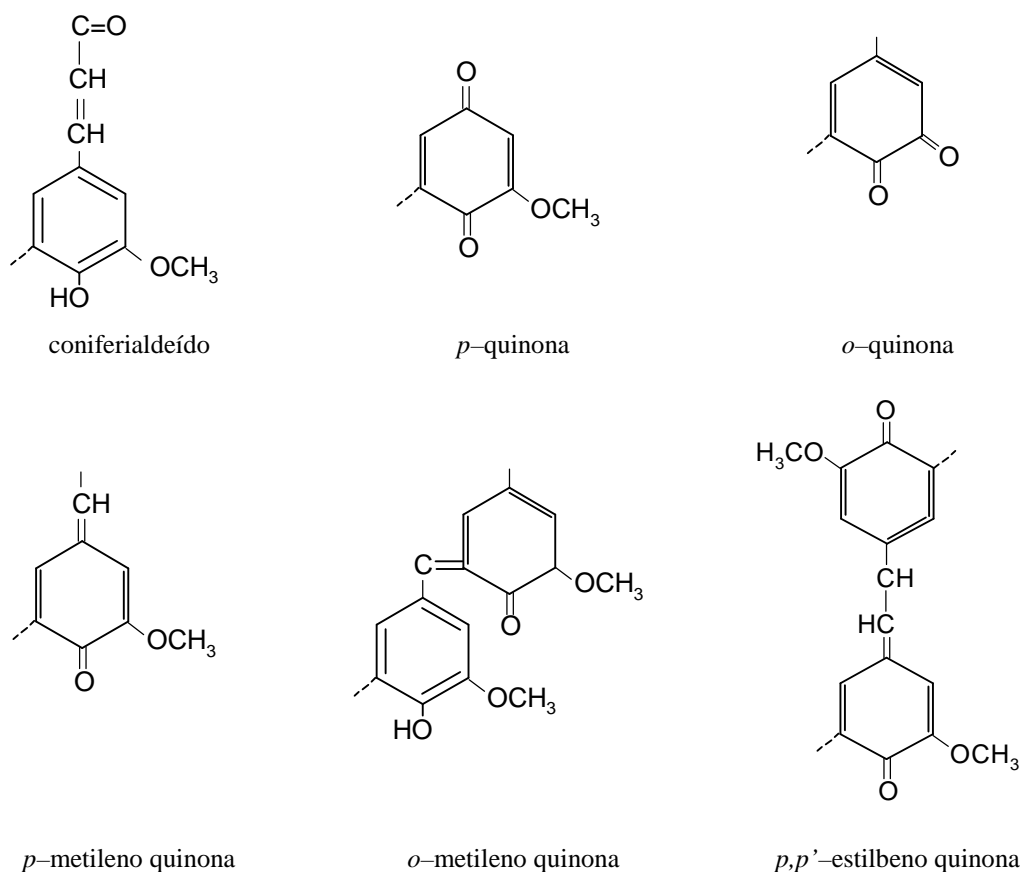


Figura 13: Estrutura de alguns grupos cromóforos existentes nas pastas químico-mecânicas e mecânicas

Adaptado de [64]

Nas operações de refinação e moagem, na produção de pastas químico-mecânicas e mecânicas, a combinação da acção mecânica, do calor, a adição de químicos e os metais de transição também podem contribuir para a descoloração [64].

Embora os principais componentes da madeira contribuam para a coloração da madeira, grande parte destes são retidos aquando a produção das pastas químico-mecânicas e mecânicas. Por esse motivo considera-se que a principal fonte de coloração deste tipo de pastas é a lenhina ou a lenhina quimicamente modificada [64].

Como já foi referido na secção 1.4.3 e 1.4.4, as pastas químico-mecânicas e mecânicas são pastas com elevado teor de lenhina e altamente coradas. Assim o seu branqueamento é feito com preservação da lenhina, isto é, executa-se o branqueamento apenas com o objectivo de eliminar os grupos cromóforos e assim aumentar o brilho da pasta [65].

Com o objectivo de branquear pastas químico – mecânicas e pastas mecânicas são usados como agentes de branqueamento o peróxido de hidrogénio que é um agente oxidativo de branqueamento [65] e/ou o ditionito de sódio que funciona como um agente redutor de branqueamento.

1.5.2.1 Peróxido de Hidrogénio

O peróxido de hidrogénio é um agente oxidativo de branqueamento amplamente utilizado na indústria da pasta e do papel [62, 66], é um reagente “amigo” do ambiente, e o seu manuseio é fácil [66].

O peróxido de hidrogénio não é um bom agente deslenhificante [66-67], sendo por isso usado para branquear pastas em que se preserva a lenhina e se pretende reduzir os grupos cromóforos [66], isto é pastas de alto rendimento, como é o caso das pastas químico – mecânicas e das pastas mecânicas. Este agente de branqueamento é muito usado quando se pretende aumentar a brancura das pastas e/ou para aumentar a flexibilidade da instalação onde se efectua o branqueamento [62].

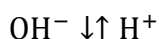
O branqueamento usando o peróxido de hidrogénio, para este tipo de pastas é realizado num único estágio e em condições alcalinas. Devido aos elevados custo deste processo tem-se tentado melhorá-lo através da variação das condições do processo, nomeadamente, a presença de um meio ácido num primeiro estágio. O branqueamento com peróxido, num primeiro estágio em meio ácido e um segundo estágio em meio alcalino traz benefícios tanto no consumo de peróxido como no brilho final da pasta, assim como na conservação da pasta [66].

Em meio ácido, o peróxido de hidrogénio é relativamente estável, logo para a sua activação são utilizados catalisadores metálicos [66]. A elevada eficiência do peróxido de hidrogénio no branqueamento em meio alcalino é sustentada por estabilizadores que são adicionados, são exemplos o sulfato de magnésio e o silicato de sódio [66].

O brilho da pasta é o efeito da interacção da luz com a superfície das fibras, sendo um indicador indirecto da concentração da espécie absorvente, este pode ser determinado pelas reacções de espécies activas, como por exemplo aniões e radicais livres com os cromóforos e os grupos funcionais existentes na lenhina e polissacarídeos, os principais componentes químicos das fibras [66].

A fim de compreender as reacções de branqueamento com peróxido de hidrogénio em condições ácidas e básicas aplicam-se vários métodos analíticos, que permitem avaliar a importância de vários factores no tratamento [66].

O peróxido de hidrogénio pode ser dissociado através da ionização ou da reacção radicalar como mostram as equações 1, 2, 3 e 4 [62].



A principal espécie reactiva no branqueamento com peróxido de hidrogénio é o ião hidroperóxido (HOO^-), cuja formação resulta da adição de base ao peróxido de hidrogénio, como mostra a equação 5. A formação do ião pode ser regulada pela alteração do pH e da temperatura [62, 64]. O ião hidroperóxido é um forte nucleófilo, apresentando elevada reactividade nucleófila, cerca de 200 vezes superior à do ião hidróxido [64].



Outras espécies reactivas no sistema de branqueamento com peróxido em meio alcalino é o oxigénio molecular, o oxigénio contendo radicais e os aniões superperóxido, formados a partir da decomposição do peróxido de hidrogénio e da auto-oxidação da lenhina durante o processo de branqueamento [62].

A decomposição do peróxido de hidrogénio, para aplicação no branqueamento dá-se segundo a equação 6, embora o processo de decomposição é, muitas vezes considerado uma reacção básica de catálise, que de forma geral tem a forma da equação 7 [62].



O branqueamento de pastas químico – mecânicas e das pastas mecânicas com peróxido de hidrogénio é normalmente efectuado numa solução alcalina de peróxido, que é designada pelo licor branqueamento. Os constituintes deste licor são o peróxido de hidrogénio, a soda cáustica, o silicato de sódio, água e às vezes sais. A pasta e o licor de branqueamento são mantidos na torre de branqueamento num período entre 0,5 e 4 horas, pelos menos e a uma temperatura compreendida entre 60 a 80°C [62].

Após sair da torre de branqueamento baixa-se o pH da pasta para se evitar a reversão. A pasta é enviada ou para a máquina de papel ou para os secadores, dependendo da função a que se destina. O peróxido residual é decomposto, esta etapa ocorre automaticamente quando se aplica o dióxido de enxofre para ajustar o pH antes da etapa final do processo [62].

Existem vários factores que influenciam o processo de branqueamento, nomeadamente, a consistência, o tempo de retenção, a temperatura, o nível total de alcalinidade, a estabilidade do licor de branqueamento no pré-tratamento, o tipo de abastecimento e o processo de cozimento da pasta, estando muitos destes factores inter-relacionados [62].

As reacções entre o peróxido de hidrogénio e a lenhina não são reversíveis e levam à remoção permanente dos grupos cromóforos presentes na lenhina [62].

Além da contribuição das espécies iónicas, na eliminação e na criação dos sistemas de cromóforos no branqueamento com peróxido, também há indícios do aumento de radicais livres no oxigénio decorrentes da decomposição do peróxido através de metais [62].

Durante o branqueamento com peróxido as propriedades das pastas são afectadas. Os extractáveis presentes nas pastas são substancialmente reduzidos. Do branqueamento com peróxido resultam pastas mais suaves, e com força tênsil superior à das pastas não branqueadas. Por outro lado, o branqueamento com peróxido diminui a opacidade deste tipo de pastas [62].

Quando se usa peróxido de hidrogénio no branqueamento de pastas químico-mecânicas ou mecânicas, apesar de não se ter presente produtos clorados ou sulfonados, este contribui para o aumento do nível da quantidade de matéria orgânica dissolvida no efluente (DBO) na instalação. O nível de DBO está directamente relacionada com quantidade de álcali aplicada à pasta e por isso é mais elevada para aplicações em que se deseja uma pasta com maior brilho. O aumento do DBO é devido aos compostos orgânicos extraídos, à celulose e ao material de natureza hemicelulósica que é solubilizado durante o branqueamento [62].

Antes da adição de peróxido de hidrogénio no estágio de branqueamento, numa fábrica de produção de pastas químico – mecânicas e mecânicas, exige uma avaliação do impacto ambiental da fábrica. Devem ser feitas as mudanças apropriadas nos sistemas de tratamento existentes de forma a compensar o aumento da carga de DBO e aumentar o potencial de toxicidade dos efluentes [62].

Uma alternativa estratégica para as fábricas produtoras de pastas químico-mecânicas e mecânicas é ter um efluente livre de peróxido. Esta abordagem tem sido implementada com sucesso em duas fábricas norte-americanas produtoras de pastas químico-termomecânicas. O tratamento envolve filtração, com monitorização cuidada dos componentes dissolvidos, e destilação [62].

1.5.2.2 Ácido Peracético

O ácido peracético (Pa) é considerado um bom deslenhificante e branqueador, desde que utilizado nas condições adequadas [2, 68]. Este ácido tem um poder oxidante superior ao do oxigénio e ao do peróxido de hidrogénio, em meio alcalino [69]. A Figura 14 mostra a estrutura do ácido peracético.

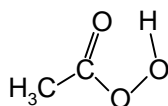
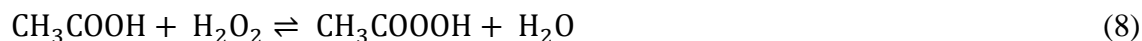


Figura 14: Estrutura do ácido peracético ^[69].

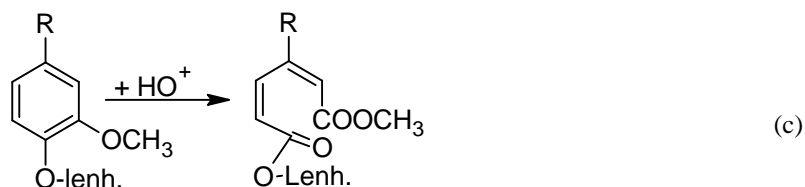
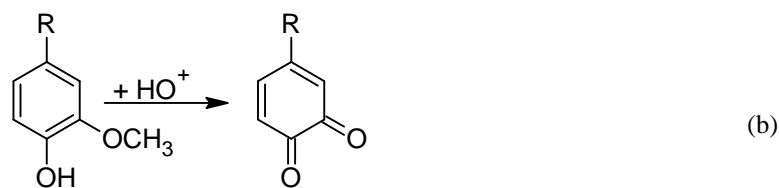
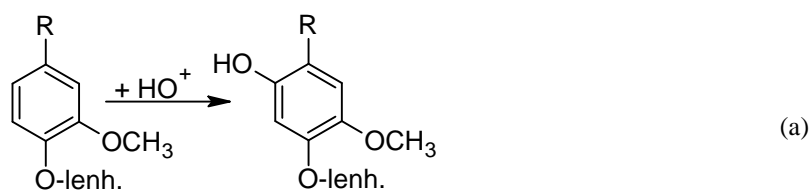
A preparação do ácido peracético pode ser efectuada através da oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogénio, como mostra a equação 8 [2, 70] e, a percentagem de

conversão do ácido acético e do peróxido de hidrogénio em ácido peracético depende da proporção molar relativa de cada um dos reagentes bem como das suas concentrações [2, 70]. Para que a reacção de preparação do Pa seja feita num tempo razoável, deve-se utilizar um catalisador forte, por exemplo o ácido sulfúrico [71].



A comercialização do ácido peracético é efectuada em meio ligeiramente ácido, e mesmo a baixas temperaturas é instável, tornando-se necessário a sua padronização antes de cada utilização [69].

O ácido peracético é um poderoso agente oxidante, [72], e como a remoção da lenhina envolve a oxidação alcalina para a formação de fragmentos solúveis, têm sido efectuados vários estudos para perceber o comportamento da lenhina na presença do ácido peracético. A Figura 15 mostra as reacções com maior relevância, que ocorrem entre a lenhina e o ácido peracético.



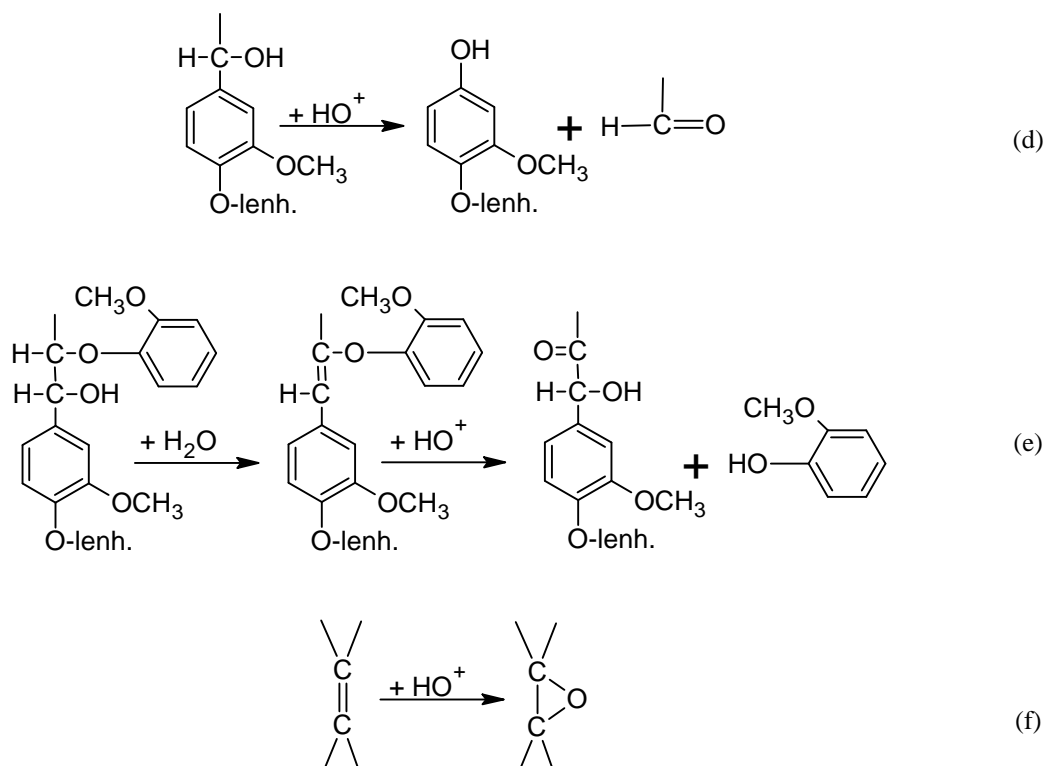


Figura 15: Principais reações da lenhina com perácidos: (a) - hidroxilação do anel aromático; (b) - desmetoxilação de estruturas aromáticas; (c) – abertura dos anéis aromáticos por Pa com a formação de ácidos mucônicos; (d) – substituição da cadeia; (e) - quebra de ligação éter β -aryl por adição eletrofílica de perácido; (f) - Formação de epóxidos ^[2, 70].

Além do ácido peracético ser consumido na oxidação alcalina de lenhina, este também se decompõe espontaneamente. Esta decomposição envolve a formação de oxigénio, como se observa na Figura 16 [69].

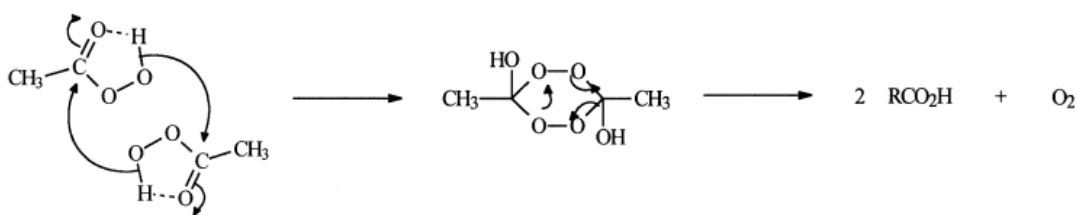


Figura 16: Reacção de decomposição do ácido peracético ^[70].

A aplicação de estágios de branqueamento com ácido peracético pode reduzir a quantidade de peróxido de hidrogénio em estágios alcalinos, permitindo uma melhor remoção da lenhina residual e ajuda a manter a estabilidade da brancura [70]. Assim, e

segundo o relatado por [69], o aumento da concentração de ácido peracético no branqueamento promove um aumento da deslenhificação, embora também diminua a selectividade do processo, nomeadamente, na diminuição da viscosidade das pastas.

A utilização de ácido peracético apresenta grande potencial, no que diz respeito, à substituição do dióxido de cloro em sequências de branqueamento ECF [69].

É de ter em atenção as condições de branqueamento, nomeadamente, pH, temperatura, concentração do oxidante e tempo de reacção, a fim de garantir uma boa eficiência e selectividade do processo [69]. Assim, num estágio com ácido peracético deve-se ter uma gama de pH entre 3 – 9, e a temperatura entre 50 – 85°C [72]. Segundo [70], a 90°C já há uma redução muito significativa na selectividade do processo e ganhos de brancura muito baixos.

1.5.2.3 Ditionito de Sódio

O ditionito de sódio, ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) também conhecido por hidrossulfito de sódio é um agente redutor cujo estágio onde é empregue é designado por “Y”. O seu emprego no branqueamento de pastas químico-mecânicas e mecânicas tem vindo a crescer, e permite aumentar vários pontos de brancura ISO. Este aumento é variável, podendo-se aumentar 4 a 14 pontos [73-74], outros autores revelam que o uso de ditionito no início ou no final da sequência de branqueamento pode levar a aumentos entre 4 e 5 pontos percentuais ISO, além de preservar, em grande parte das aplicações a viscosidade e as propriedades mecânicas da pasta [75].

O ditionito de sódio é classificado como um agente de branqueamento em que a lenhina é retida, isto é, converte, selectivamente, os grupos cromóforos, reduzindo a coloração das pastas [73].

O ditionito reage com a lenhina ou com derivados de lenhina e com as estruturas de carbonilo que se encontram nas quinonas e nas cadeias laterais das unidades de coniferilaldeído [73].

Existem algumas indefinições relativamente às características do ditionito de sódio. A principal espécie reactiva deste agente redutor é o ião ditionito, Figura 17 [41].

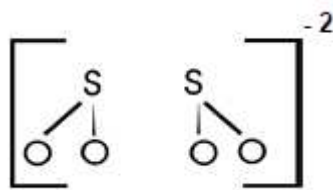


Figura 17: Estrutura do ião ditionito ^[75].

Este ião pode actuar na forma de $S_2O_4^{2-}$, assim como na forma SO_2^- , que é originado devido à fraca ligação entre os átomos de enxofre que constituem o ião, como mostra a equação 9 [73].



Em simultâneo com esta reacção, também se dá a conversão por oxidação dos iões ditionito em iões bissulfito, como mostra a equação 10 [41].



Como noutras situações, para se ter um maior rendimento do ditionito de sódio, é fundamental ter em atenção algumas condições, nomeadamente, a temperatura, que se deve situar entre os 20 e os 60°C, o pH que deve estar entre 8 e 9, e a ausência de oxigénio, pois este diminui fácil e rapidamente a eficiência do ditionito [41].

O ditionito de sódio, estando em estado sólido pode ser oxidado transformando-se em metabissulfito, equação 11, um agente redutor menos poderoso, perdendo assim parte da sua actividade [41].



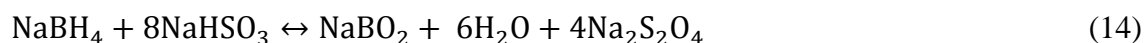
A oxidação do ditionito de sódio é mais notória quando este está em solução aquosa e na presença de oxigénio, originando bissulfito e bissulfato de sódio, como mostra a equação 12 [41, 73].



Para aumentar a eficiência do ditionito de sódio, a solução está na substituição da atmosfera envolvente para qualquer outro gás inerte, como por exemplo o dióxido de carbono ou o azoto [41, 73]. É de destacar que em solução aquosa, mesmo sem ser exposto directamente ao oxigénio, o ditionito de sódio sofre reacções não desejadas, originando tiosulfato e bissulfito de sódio, como se expõe na equação 13 [41, 73].



Existe alguma estabilidade do ditionito de sódio quando é mantido no estado anidro, a baixas temperaturas e pH alcalino [41, 73, 76]. No entanto, é mais usual a sua preparação *in situ*, através da reacção do borohidreto de sódio com o bissulfito de sódio, equação 14, ou da reacção do bissulfito de sódio com zinco, equação 15 [76].



Em suma, o ditionito de sódio apresenta como vantagem a sua eficiência, devida à acção dos iões bissulfito formados a partir da reacção exposta na equação 10 sobre as estruturas cromóforas (ex: quinonas), convertendo-as em estruturas não cromóforas (ex: hidroquinonas). Por outro lado, o ditionito de sódio requer um manuseamento com precauções [74], uma vez que é muito instável, podendo dar origem a reacções secundárias indesejáveis e/ou oxidar-se na presença de oxigénio. As pastas branqueadas com ditionito de sódio são menos resistentes às radiações UV, assim quando a pasta é irradiada o seu brilho diminui [74]. As condições de maior eficiência do ditionito são: temperaturas entre os 20 e 60°C, pH entre 5 – 6 e ausência de oxigénio [73].

1.5.3 Sequências de Branqueamento das pastas CTMP e TMP

A aplicação de químicos numa única vez limita o aumento do brilho ou a deslenhificação das pastas, por isso os agentes de branqueamento são aplicados em vários estágios, o que leva a mais benefícios no branqueamento [53].

Os agentes de branqueamento consentem várias sequências de branqueamento, estas têm evoluído ao longo dos tempos. Na actualidade, pretende-se ter sequências de branqueamento em que se reduza o emprego de cloro e seus derivados, uma vez que estes causam problemas ambientais [41].

Expondo um pouco acerca da nomenclatura (TAPPI Information Sheets TIS 0606-21), é importante frisar que cada letra representa um químico seguido de um passo de lavagem [53]. Em algumas ocasiões, e para fortificar o estágio, são adicionadas pequenas quantidades de aditivos (substâncias químicas), a sua indicação é colocada a seguir à letra do estágio principal e em índice. No caso em que o estágio não é seguido de lavagem, aparece o parêntesis [41, 53].

A existência de lavagens entre os estágios dissolve as impurezas e é responsável pelo aumento da eficiência do branqueamento. A vantagem de sequências de branqueamento com vários estágios está na diferente acção de cada um dos agentes usados [53]. Os custos e a selectividade são dois aspectos relevantes quando se propõe uma sequência de branqueamento [53].

No branqueamento de pastas químico-mecânicas a aplicação de um único estágio agente químico é o mais comum [53], embora segundo estudos efectuados as sequências de branqueamento, PY e YPP, usadas no branqueamento de pastas mecânicas são mais eficazes ao nível dos ganhos de alvura e de baixa reversão de alvura. O uso destas sequências também revela uma maior economia dependendo do preço e das quantidades empregues de ditonito e de peróxido no processo de branqueamento. Ao nível da poluição ambiental esta também diminui comparativamente com a produzida por sequências que apenas usam o peróxido de hidrogénio [76].

De acordo com estudos efectuados em eucalipto, a pasta CMP produzida a partir do eucalipto ao ser tratada com 0,4% de DTPA a 60°C durante 30 minutos com uma consistência de 0,3% e a pH 6,0 – 6,5 antes do branqueamento com 0 - 4% H₂O₂, durante 30 – 180 minutos à temperatura de 40 – 60°C e uma consistência da pasta de 5 – 10% pode

ser benéfica na medida em que diminui o tempo necessário para a obtenção da pasta branqueada e aumenta a brancura desta, sendo a brancura obtida de 51% ISO [65].

Após produção de pastas de alto rendimento a partir do bagaço da cana de açúcar foram investigadas sequências de branqueamento com um, dois ou três estágios, usando peróxido de hidrogénio e /ou ditionito de sódio [74].

O primeiro estágio com peróxido foi efectuado com 4% H_2O_2 , 4% NaOH , 0,3% DTPA, 0,3% MgSO_4 , 3% Na_2SiO_3 . Este estágio decorreu durante 2 horas e a 70°C. A pasta tinha uma consistência entre 12 e 15 %. No segundo estágio com peróxido a pasta foi tratada com uma consistência de 12 – 15%, durante 2 horas e a 70°C. A carga de reagentes foi 2% H_2O_2 , 2% NaOH , 0,3% DTPA, 0,3% MgSO_4 , 3% Na_2SiO_3 . O estágio com ditionito de sódio processou-se com 2% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e 0,2% DTPA. A consistência da pasta foi de 5% e o tratamento decorreu durante 90 minutos e a 75°C. Antes deste tratamento a pasta foi lavada com H_2SO_4 0,01 N e o pH ajustado a 6 com uma solução de Na_2CO_3 [74].

As sequências de branqueamento com melhores resultados, ao nível da brancura, foram a PPY (64,1% ISO), seguida da YPP (63,7% ISO) e por fim a PYP (61,6% ISO) [74].

Segundo estudos feitos a pastas TMP de resinosas, a utilização do ácido formamidino sulfínico (FAS), pode ser eficiente no branqueamento destas [77]. No referido estudo, foram branqueadas pastas de abetos, as pastas foram inicialmente tratadas com 0,4 % de DTPA, 3% de consistência, à temperatura de 60°C e durante 15 minutos com o objectivo de remover os iões metálicos. Depois deste tratamento aumentaram a consistência para 20% e as pastas foram armazenadas em sacos de plásticos escuros a 4°C. O branqueamento foi executado a 70°C e durante 15 minutos, uma consistência de 5% e diferentes concentrações de FAS, nomeadamente 0,5, 1,0 e 2,0%. As diferentes cargas de FAS foram tratadas a diferente pH e verificaram que a pH 12 obtiveram uma brancura de 60,2% ISO.

O potencial de branqueamento do FAS foi avaliado em função da temperatura (40-80 °C), da consistência da pasta (50-20%), do tempo de reacção (15-90 minutos) e concentração do reagente (0,25-2,00%). Deste estudo verificaram que o brilho os 15 minutos a as 2 horas, é dependente da temperatura e proporcional à carga de ácido aplicada [77].

Foram realizados estudos em feito sobre o branqueamento de pasta de kenaf com peróxido de hidrogénio para a utilizar em papel de imprensa [78]. Esta pasta foi pré-tratada com um agente oxidante, no caso o hipoclorito de sódio pois o este tratamento mostrou-se fundamental para que o efeito do peróxido fosse notório, uma vez que em tentativas de branquear apenas com peróxido de hidrogénio estas se tornaram infrutíferas [78].

O pré-tratamento foi efectuado com uma pasta com 5% de consistência e à temperatura ambiente durante 15 minutos com 0,5% de hipoclorito de sódio e 0,4% de DTPA a pH 4. No tratamento com o peróxido de hidrogénio utilizaram diferentes cargas de peróxido de hidrogénio e as temperaturas estudadas fora de 60 e 65°C, a pasta tinha uma consistência de 3% e o branqueamento decorreu durante 3 horas com uma carga de 0,05% de sulfato de magnésio e pH entre 10,0 e 10,5 [78].

Quando aplicado 3% de peróxido de hidrogénio à temperatura de 65°C verificaram que foi 2,3% deste foi consumido e que a pasta, com rendimento de 93,5%, tinha uma brancura de 51,6% ISO [78].

A pasta mecânica produzida a partir de palha de trigo foi branqueada em meio alcalino e com um pré-tratamento enzimático [79]. O pré-tratamento enzimático foi efectuado durante 90 minutos, à temperatura 50 – 60°C, a pH 5 com 10 – 15 IU/g de xilanase, a pasta tinha uma consistência de 5 – 10%. Posteriormente, a pasta foi impregnada com peróxido de hidrogénio durante 60 – 90 minutos, à temperatura de 70 – 80°C, com 6% de carga de NaOH e 4 – 5% de carga de H₂O₂ [79].

Após a impregnação foram realizados 2 estágios com peróxido de hidrogénio, em que o primeiro processou-se durante 120 – 150 minutos, à temperatura de 70 – 90°C, com 1% NaOH e 2 – 3% H₂O₂, 2% de Na₂SiO₃ e 0,05% de MgSO₄ e a pasta com 10% de consistência e o segundo durante 120 minutos, à temperatura de 70°C, com 1% H₂O₂, 2% de Na₂SiO₃ e 0,05% de MgSO₄ e a pasta com 10% de consistência [79]. Nestas condições, e com o pré-tratamento enzimático e a impregnação com H₂O₂ a pasta obtida tem uma brancura entre 60 – 70% ISO [79].

Segundo [80], para branquear pastas termomecânicas de folhosas, o branqueamento oxidativo com a sequência QYP, necessitou de uma carga de peróxido de hidrogénio de 3,8% para atingir uma brancura de 75% ISO.

Capítulo II Materiais e Métodos

Neste Capítulo são relatados os materiais, os procedimentos e as técnicas utilizadas para a caracterização química do engaço da uva e da pasta obtida. São descritos os procedimentos utilizados no branqueamento da pasta termomecânica obtida e os ensaios físico-químicos efectuados a esta. Estes procedimentos são, em grande parte, semelhantes aos utilizados para a análise de madeiras, embora se tenham introduzido eventuais adaptações ao material em estudo. Para cada parâmetro em estudo, foram realizadas, no mínimo, duas réplicas.

2. Matéria – prima utilizada

Para este estudo foram utilizados engaços de uva da variedade *Vitis vinífera*, recolhidos em Setembro de 2008 na Quinta do Serrado em Penalva do Castelo pertencente ao Grupo TAVFER, região do Dão – Portugal. O engaço de uva não participou no processo produtivo do vinho, uma vez que foi retirado por uma desengaçadeira.

O material recolhido foi seco à temperatura ambiente e posteriormente armazenado em sacos de plástico para se manter conservado.

O material foi pré-tratado com vapor (Figura 18) durante 5 minutos à temperatura de 100°C, posteriormente foi tapado no reactor e aumentou-se a temperatura até 140°C e à pressão de 3,5 bar, permanecendo, deste modo durante um período de 10 minutos. Procedeu-se ao pré – aquecimento do refinador (Figura 19) e refinou-se o material já tratado com o vapor.



Figura 18: Equipamento onde se efectua o pré-tratamento com vapor ao engaço da uva.



Figura 19: Refinador.

Posteriormente o material foi desintegrado e levado à centrífuga, para retirar o excesso de água, sendo depois espalhado por tabuleiros e colocado a secar à temperatura ambiente.

2.1 Análise da pasta termomecânica do engaço da uva, da pasta após o pré-tratamento alcalino e da pasta branqueada

2.1.1 Determinação do teor de humidade

O teor de humidade do engaço da uva e da matéria fibrosa foi determinado gravimetricamente. Este método baseia-se no registo da perda de massa da amostra antes e após a secagem. Pesou-se cerca de $1\text{ g} \pm 0,001\text{g}$ de engaço e colocou-se na estufa (Heraeus Modelo UT6) a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 30 minutos depois arrefeceu, no excicador, durante 10 minutos e pesou-se, voltou à estufa onde permaneceu 4 horas à mesma temperatura, arrefeceu-se a amostra no excicador e pesou-se. O teor de humidade (W) foi determinado através da equação 16.

$$W(\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra húmida}}}\right) \times 100 \quad (16)$$

2.1.2 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado através da calcinação de $1\text{ g} \pm 0,001\text{g}$ de engaço à temperatura de 525°C durante três horas, segundo a Norma Tappi T 211 om-93. A percentagem de cinzas (A) foi determinada através da equação 17.

$$A(\%) = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad (17)$$

2.1.3 Determinação do teor de extractáveis

Em acetona:

A determinação do teor de extractáveis foi realizada de acordo com a Norma Tappi T 204 om-88. Utilizaram-se cerca de 6 g de engaço de uva e de pasta, num soxhlet de 50 mL, com 200 mL de acetona. Durante 4 horas, efectuou-se a extracção. Posteriormente o solvente foi evaporado num evaporador rotativo e os extractos secaram na estufa, até peso constante, a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$. O teor de extractáveis foi determinado segundo a equação 18.

$$\text{Ex}(\%) = \frac{m_{\text{extractáveis}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad (18)$$

Em água quente:

Para a determinação de extractáveis em água quente utilizou-se o engaço livre de extractáveis em acetona, que foi tratado com uma solução aquosa de citrato de amónio (0,10g/mL). A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora. A determinação do material extraído foi efectuada por gravimetria de acordo com a equação 19.

$$\text{Extractáveis em água}(\%) = \frac{m_{\text{extractáveis}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times K_e \times 100 \quad (19)$$

em que,

$$K_e = \frac{100 - \text{Ex}}{100}$$

onde,

Ex – Teor de extractáveis em acetona

2.1.4 Determinação de proteínas

Para a determinação do teor de proteínas tratou-se cerca de 5 g de engaço e de pasta livre de extractáveis com uma solução de 1% de pepsina em 0,1 N HCl. A solução resultante foi colocada a 40°C durante 16 horas na estufa [81]. Filtrou-se a solução e o resíduo lavado com água quente até à neutralização. Este resíduo foi seco na estufa à temperatura de 60°C até peso constante. O teor de proteínas foi determinado segundo a equação 20.

$$\text{Pr}(\%) = \frac{m_{\text{proteínas}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times \text{Ke} \times 100 \quad (20)$$

em que,

$$\text{Ke} = \frac{100 - \text{Ex}}{100}$$

onde,

Ex – Teor de extractáveis em acetona

2.1.5 Determinação de taninos

A percentagem de taninos foi determinada tratando cerca de 4 g de engaço livre de extractáveis extraídos em acetona e livre de proteínas com 200 mL de uma solução de 0,3% de NaOH. A mistura manteve-se em refluxo e sob atmosfera de azoto durante 1 hora. O material extraído foi filtrado e lavado com água quente até pH neutro. O resíduo obtido foi seco na estufa à temperatura de 60°C até peso constante. O teor de taninos foi determinado através da equação 21.

$$\text{T}(\%) = \frac{m_{\text{taninos}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times \text{Ke} \times \text{Kp} \times 100 \quad (21)$$

em que,

$$\text{Ke} = \frac{100 - \text{Ex}}{100}$$

$$Kp = \frac{100 - Pr}{100}$$

onde,

Ex – Teor de extractáveis em acetona

Pr – Teor de proteínas

2.1.6 Determinação do teor de lenhina

Para a determinação do teor de lenhina *Klason* (lenhina insolúvel em ácido) [29] presente no engaço, usou-se amostras livres de extractáveis extraídos em acetona, proteínas e taninos. Esta determinação foi efectuada segundo a norma Tappi 222 om-88 que quantifica a lenhina como resíduo sólido. Para o efeito colocou-se cerca de 1 g de engaço com 15 mL de ácido sulfúrico a 72% durante 2 horas e 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente adicionou-se 250 mL de água e manteve-se a solução obtida em refluxo durante 1 hora. O resíduo resultante foi filtrado a vácuo num cadinho de vidro G4 e seco na estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até peso constante. O teor da lenhina *Klason* foi calculado através da equação 22.

$$L(\%) = \frac{m_{\text{lenhina}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times Ke \times Kp \times Kt \times 100 \quad (22)$$

em que,

$$Ke = \frac{100 - Ex}{100}$$

$$Kp = \frac{100 - Pr}{100}$$

$$Kt = \frac{100 - T}{100}$$

onde,

Ex – Teor de extractáveis em acetona

Pr – Teor de proteínas

T – Teor de taninos

2.1.7 Determinação do teor de celulose (Kürschner e Höffer)

Para a determinação da celulose utilizou-se engaço livre de extractáveis extraídos em acetona e de proteínas.

O teor de celulose foi calculado pela aplicação do método de Kürschner e Höffer. Este método consiste no tratamento das amostras com ácido nítrico e etanol (1:4, v/v). Manteve-se em refluxo cerca de 1 g de engaço em 50 mL de uma solução de ácido nítrico e etanol (1:4, v/v) durante 3 horas. Ao fim de cada hora, retirou-se o sobrenadante por decantação e adicionou-se mais 50 mL da solução de ácido nítrico e etanol (1:4, v/v). No final das 3 horas, o resíduo insolúvel obtido foi filtrado num cadinho de vidro G2 e lavado com água quente. A celulose secou na estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, até peso constante. O teor de celulose das amostras de engaço e de pasta foi determinado a partir da equação 23.

$$\text{Celulose}(\%) = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times K_e \times K_p \times 100 \quad (23)$$

em que,

$$K_e = \frac{100 - \text{Ex}}{100}$$

$$K_p = \frac{100 - \text{Pr}}{100}$$

onde,

Ex – Teor de extractáveis em acetona

Pr – Teor de proteínas

2.1.8 Determinação do teor de hemiceluloses

A estimativa do teor de hemiceluloses foi efectuada através da aplicação da equação 24.

$$\text{Hemiceluloses}(\%) = m_{\text{total}} - (\text{Celulose} + L + A + \text{Ex} + \text{Pr} + T) \quad (24)$$

onde,

L – teor de lenhina

A – teor de cinzas

Ex – teor de extractáveis

Pr – teor de proteínas

T – teor de taninos

2.1.9 Determinação do teor de açúcares

A determinação dos açúcares neutros baseia-se na hidrólise em meio ácido dos polissacarídeos.

A hidrólise dos polissacarídeos foi efectuada, tratando cerca de 10 mg de engaço e de pasta com 400 µL de H₂SO₄ a 72%. Após este tratamento, o preparado foi a incubar durante 3 horas e à temperatura ambiente (25°C) num digestor (Clifton Modelo BH-1/DIG). No final da incubação foram adicionados 4.4 mL de água destilada e voltou-se a incubar o preparado durante 2 horas e 30 minutos à temperatura de 100°C.

Seguidamente procedeu-se à redução dos açúcares, para o efeito arrefeceu-se o hidrolisado adicionou-se 200 µL de 2 – desoxiglucose como padrão interno. A cerca de 1 mL do hidrolisado, adicionou-se, em gelo, 0,2 mL de NH₃ a 25% e em seguida adicionou-se 0,1 mL de NH₃ 3M contendo 150 mg/mL de NaBH₄, para reduzir os monossacarídeos a alditóis. Incubou-se durante 1 hora a 30°C.

Após a redução dos açúcares, procedeu-se à eliminação do NaBH₄ através da adição de 50 µL (duas adições) de ácido acético glacial, e arrefeceu-se em gelo.

Para a acetilação dos alditóis, adicionou-se 0,45 mL de 1-metilimidazola e 3 mL de anidrido acético a 0,3 mL de solução e incubou-se a mistura durante 30 minutos a 30 °C.

A destruição do anidrido acético e extracção dos acetatos de alditol das amostras foi efectuada por adição de 4,5 mL de água destilada e 3 mL de diclorometano. Posteriormente a solução foi agitada e centrifugada (2000 rpm, 30 segundos), procedendo-se à aspiração da camada superior (aquosa) e adição de 3 mL de água destilada, este procedimento foi efectuado 3 vezes. Procedeu-se à evaporação do diclorometano sob atmosfera de azoto.

Posteriormente, adicionou-se 1 mL de acetona à solução e procedeu-se à evaporação desta em atmosfera de azoto. Repetiu-se mais uma vez a adição e evaporação da acetona até evaporação completa.

A quantificação dos acetatos de alditol foi feita num cromatógrafo de gás Varian 3350 com a injeção de 2 μ L de amostra. Para a quantificação utilizaram-se rectas de calibração elaboradas previamente. As condições cromatográficas foram as seguintes:

- ♦ Temperatura do injector 220°C;
- ♦ Temperatura inicial da coluna 220°C (5 minutos);
- ♦ Gradiente de temperatura 10°C/min;
- ♦ Temperatura final da coluna 230°C (6 minutos);
- ♦ Temperatura do detector 230°C.

2.2 Pré-tratamento da pasta termomecânica

A pasta termomecânica utilizada no branqueamento foi preparada através de um pré-tratamento alcalino efectuado ao engaço da uva a pós a refinação a quente deste.

2.2.1 Pré-tratamento alcalino da pasta termomecânica

A cerca de 20 g de engaço de uva adicionou-se 600 mL de uma solução com 15% de NaOH relativamente a massa de engaço. O tratamento processou-se num reactor (Reactor PARR 4842) com uma capacidade de 1000 mL. A Tabela 7 apresenta as condições do cozimento.

Tabela 7: Condições operacionais utilizadas no pré-tratamento alcalino do engaço de uva.

Condições	
Hidromódulo (L/Kg)	30
Tempo total de cozimento (min)	60
Temperatura (°C)	100
Alcalinidade (%)	15

Após o tratamento alcalino, as pastas obtidas foram filtradas e lavadas com água destilada até à neutralização. No final da lavagem, as pastas foram secas à temperatura ambiente e armazenadas.

2.3 Branqueamento da pasta

Para o processo de branqueamento da pasta obtida começou-se por utilizar sequências típicas para o branqueamento de pastas termomecânicas e posteriormente sequências menos usuais, até chegar a uma sequência óptima para os objectivos propostos.

2.3.1 Condições de branqueamento

A cerca de 10 g de pasta seca adicionou-se a quantidade de água destilada necessária à consistência pretendida e as respectivas cargas dos reagentes necessários ao branqueamento. Dependendo do estágio em questão o material foi colocado num reactor (Reactor PARR 4842 ou Reactor PARR 4843) ou colocado dentro de um saco plástico devidamente atado e este colocado num banho de água quente (Julabo Shake Temp SW23).

Após cada estágio, a pasta foi filtrada e lavada com água destilada até à neutralização.

A Tabela 8 apresenta as condições de cada estágio para sequência de branqueamento que foi considerada como óptima. É de salientar que no Anexo A estão expostas tabelas com as condições das outras sequências de branqueamento efectuadas.

Tabela 8: Condições operacionais utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, na sequência E_{OP}PPY.

Parâmetros	Estágios de Branqueamento			
	E _{OP}	P	P	Y
Temperatura (°C)	80	80	85	60
Tempo (min)	180	150	150	60
Consistência (%)	5	10	10	5
NaOH (%)	3	2	2	-
Na ₂ SiO ₃ (%)	3	3	3	-
H ₂ O ₂ (%)	3	4	3	-
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	-	-	-	1
O ₂ (bar)	3	-	-	-

2.4 Preparação das folhas de pasta e medição da brancura

Para realizar a análise da brancura ISO foi necessário proceder à preparação das folhas. Para o efeito, a pasta foi desintegrada com água destilada (500 mL de água destilada para 2 gramas de pasta seca), com um agitador mecânico, até estar bem desintegrada. Posteriormente, ajustou-se o pH da solução para um valor entre 4,7 e 5,5.

De seguida, procedeu-se à formação das folhas usando um funil de Buckner. Agitou-se bem a suspensão e dividiu-se em porções de 500 mL. Colocou-se o papel de filtro no funil e filtrou-se a vácuo a suspensão.

Para efectuar a prensagem, colocou-se uma folha mata-borrão grosso, um disco metálico, uma folha mata-borrão grosso, uma folha mata-borrão fino, a folha da pasta com o papel de filtro e uma folha mata-borrão fino. Seguindo sempre a mesma sequência fizeram-se todas as folhas e posteriormente foram prensadas durante 1 minuto a 230 kPa.

Depois da prensagem, separou-se o papel de filtro da folha de pasta. Para a secagem durante 2 horas e 30 minutos à temperatura ambiente com ventilação, intercalou-se uma argola, com um mata-borrão fino e a pasta com o papel de filtro para a proteger.

Após a secagem, as folhas foram, novamente, prensadas. No fim desta operação foram lidas as brancuras de cada folha através do equipamento próprio (S&W Elrepho Modelo SE070-1).

2.5 Ensaios físico-mecânicos

Nesta secção são apresentadas as etapas efectuadas, com os respectivos métodos executados a fim de determinar as propriedades físico-mecânicas da pasta de engão de uva.

2.5.1 Preparação da pasta para a refinação

A produção das folhas para efectuar os ensaios físico-mecânicos consistiu no intumescimento de 30 g de pasta seca e posterior desintegração. À pasta húmida obtida foram adicionados 2 L de água ultra pura e a mistura foi desintegrada com um agitador mecânico a 30000 rotações. A suspensão foi transferida para a máquina de fazer folhas onde foi preparado um bolo de pasta, este foi rigorosamente pesado e adicionou-se água até completar 300 g.

2.5.2 Refinação

Após a formação de um bolo de pasta com 300 g, este foi colocado de forma uniforme no refinador PFI e procedeu-se à refinação de acordo com a norma ISO 5264-2.

2.5.3 Determinação da drenabilidade

A determinação da drenabilidade da pasta de engão da uva foi efectuada através do método de Schöpfer – Riegler, de acordo com a norma ISO 5267-1. Limpou-se o funil e o cilindro de lavagem e colocou-se sobre este o funil, o cone de vedação foi colocado na posição de fecho e colocaram-se as provetas para a leitura do °SR por baixo dos orifícios. A suspensão foi vertida no cilindro de drenagem e leu-se o °SR indicado na proveta.

2.5.4 Determinação da consistência

A determinação da consistência da pasta foi efectuada segundo a norma NP EN ISO 4119, onde se mistura bem a pasta desintegrada em 7 L de água. Retirou-se 500 mL de

amostra, fez-se uma folha e pesou-se de modo a determinar a massa desta. Com este dado determinou-se qual volume é necessário da suspensão para que a consistência seja a desejada.

2.5.5 Preparação das folhas

Após o cálculo do volume de suspensão para cada folha preparou-se a pasta diluindo-a de modo a que a sua concentração estivesse entre 0,2% e 0,5% (m/m), segundo a norma NP EN ISO 4119. Homogeneizou-se a suspensão misturando-a e preparou-se a folha de ensaio (de gramagem de base seca de 50 a 70 g/m² na estufa) no reservatório da máquina de folhas de acordo com a norma ISO 5269-1. Posteriormente, as folhas foram prensadas para remover o excesso de água e separaram-se as placas de secagem dos mata-borrões, as folhas foram acondicionadas de forma a que estivessem em contacto com a respectiva placa durante toda a secagem. A secagem foi efectuada com ventilação forçada.

2.5.6 Ensaio físico-mecânicos

Os ensaios físico-mecânicos foram executados em ambiente condicionado segundo a norma NP EN 20187, à temperatura a $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa (humidade do ar/humidade do ar saturado de vapor de água nas mesmas condições de pressão e temperatura) de $50\% \pm 2\%$.

Efectuaram-se vários ensaios, designadamente, a gramagem, de acordo com a norma ISO 5270; a massa volúmica e o índice de mão segundo a norma NP EN 20534; o índice de rebentamento seguindo a norma ISO 2758; o índice de tracção, o alongamento, a rigidez (tensile stiffness) e o índice T.E.A. de acordo com a norma ISO 1924/2; o índice de rasgamento, segundo a norma NP EN 21974; o C.E.D.L., através da norma ISO 9416; a opacidade segundo a norma ISO 2471; a capilaridade de acordo com a norma NP 686; a resistência interna (Scott) seguindo a norma TAPPI UM 403, a resistência ao ar de Gurley segundo a norma ISO 5636/5 e a rugosidade ao ar de Bendtsen segundo a norma ISO 8791.

Capítulo III Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos e a sua discussão relativamente à caracterização química da pasta termomecânica do engaço da uva, da pasta após o pré-tratamento alcalino e da pasta branqueada, às brancuras obtidas para cada sequência efectuada e às propriedades papeleiras das fibras produzidas a partir deste subproduto da vitivinicultura.

3. Caracterização química da pasta termomecânica do engaço da uva

De modo a compreender o engaço da uva, e o seu potencial para a obtenção de pasta celulósica, procedeu-se a uma caracterização química detalhada do material em estudo.

As análises químicas foram efectuadas ao material que resultou da refinação após o pré-tratamento com vapor depois de seco à temperatura ambiente, apresentando uma humidade de 13,9%. A Tabela 9 reúne os resultados da caracterização química da pasta termomecânica do engaço da uva.

Tabela 9: Composição química do engaço da uva (% de matéria seca).

Composição	Percentagem (%)
Cinzas	3,0
Extractáveis	
Acetona	1,0
Água quente	17,4
Proteínas ^a	11,7
Taninos ^b	21,4
Celulose Kürschner - Höffer ^b	33,4
Lenhina ^c	15,5
Hemiceluloses	14,0

^a corrigido para o teor de extractáveis

^b corrigido para o teor de extractáveis e de proteínas

^c corrigido para o teor de extractáveis, proteínas e de taninos

A determinação do teor de cinzas foi efectuada a partir do engaço não extraído. O teor de cinzas obtido está abaixo do referenciado na literatura [24]. Este está dentro da gama de valores para madeira de folhosas (0,36 – 3,64%) [82-83] e é superior relativamente quando comparado com a madeira de resinosas (0,46%) [82].

As cinzas são, principalmente, constituídas por óxidos, hidróxidos, carbonatos de cálcio, magnésio e potássio [84-85]. A matéria-prima utilizada neste estudo passou por um pré-tratamento de vapor, tratamento este que pode ter removido grande parte dos constituintes das cinzas, justificando assim o teor de cinzas obtido.

Os extractáveis são compostos que apresentam baixo ou médio peso molecular [45] e diferentes polaridades. Assim, realizaram-se extracções usando acetona (composto orgânico) e água quente. Na extracção com acetona os compostos solúveis nesta pertencem à classe dos ácidos gordos, ésteres, álcoois de cadeia longa e compostos fenólicos, enquanto que os compostos solúveis em água quente são, principalmente, alguns sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos [44, 86]. A determinação do teor de extractáveis em acetona está de acordo como os teores para madeiras de folhosas (0,9 – 6,5%) [87]. No caso da determinação dos extractáveis em água quente, o valor observado é superior ao fornecido na literatura [87], que é de (1,3 – 15%) para madeiras de folhosas. Este valor mais elevado pode ser justificado pela remoção de substâncias pécicas e de taninos, pois estes são facilmente removidos em água quente [2, 86].

A determinação do teor de proteínas foi efectuada tratando o engaço livre de extractáveis com uma solução ácida com 1% de pepsina. O teor de proteínas determinado foi de 11,7%, este valor está de acordo com o teor de proteínas encontrado na casca de algumas plantas anuais, como por exemplo o kenaf [81].

Os taninos encontram-se nas plantas vasculares e a sua abundância varia consoante a espécie de que se trata. Estes podem ser condensados ou hidrolisáveis. Os taninos, a celulose, as hemiceluloses e a lenhina constituem os componentes primários dos tecidos lenhosos. Dependendo dos tecidos, como por exemplo, folhas e casca podem possuir teor de taninos superiores ao de lenhina [2, 88]. O teor de taninos condensados e hidrolisáveis determinado foi de 21,4%, valor um pouco acima do determinado noutro estudo para o mesmo material [2].

O teor de celulose foi determinado utilizando o engaço livre de extractáveis solúveis em solventes orgânicos (acetona) e de proteínas. O teor determinado foi de 33,4%,

valor este que está na gama de valores mencionados na literatura, para o engaçó da uva [1-2, 24].

Para a determinação da lenhina de *Klason*, o engaçó utilizado encontrava-se livre de extractáveis solúveis em solventes orgânicos, nomeadamente, acetona, de proteínas e de taninos. O valor obtido para a lenhina de *Klason* foi de 15,5%, este encontra-se abaixo do descrito na literatura para este tipo de material [2, 17, 24]. A diferença entre o valor obtido e os valores mencionados na literatura podem ser explicados pelo facto de as amostras não estarem livres de proteínas e de taninos, e haver a possibilidade das proteínas condensarem com a lenhina, aquando do tratamento com ácido sulfúrico, introduzindo um erro na determinação da lenhina [2, 81].

O teor de hemiceluloses presente na pasta termomecânica do engaçó de uva foi determinado segundo a equação 24 que consta na secção 2.1.8. O valor obtido foi de 14,0%, está dentro da gama de valores citados na literatura para o material em estudo [17, 24].

Com o objectivo de caracterizar de uma forma mais ampla a fracção de polissacarídeos do engaçó da uva efectuou-se a análise dos açúcares ao material em estudo. A Tabela 10 apresenta a composição média em monossacarídeos no engaçó da uva.

Tabela 10: Composição média em monossacarídeos no engaçó da uva.

Monossacarídeos	% ($m_{\text{mon}}/m_{\text{tmon}}$)
Xilose	26,1
Manose	1,5
Galactose	2,8
Glucose	69,6

Através da análise da Tabela 10 verificou-se que os açúcares maioritários são a glucose (69,6%), a xilose (26,1%), seguindo-se a galactose (2,8%) e a manose (1,5%). Os 69,6% de glucose provêm, principalmente, da celulose, embora alguma também provenha das hemiceluloses. O segundo monossacarídeo com maior predominância no engaçó da uva é a xilose, com 26,1 %, sugerindo-nos que a hemiceluloses predominantes no engaçó da uva são as xilanas.

4. Obtenção do material fibroso (pasta termomecânica)

Devido ao elevado teor de taninos presentes no engaço (21,4%), e polissacarídeos solúveis em água (17,4%), o pré-tratamento efectuado para a obtenção da pasta baseou-se no tratamento descrito na literatura para a caracterização da casca e dos extractos alcalinos da pasta de pinho marítimo [89] e do procedimento seguido para a determinação dos taninos neste trabalho. Assim, o tratamento alcalino foi efectuado com um hidromódulo 30 L/Kg, alcalinidade (NaOH) de 15%, temperatura de cozimento a 100°C e tempo total de tratamento de 60 minutos.

O hidróxido de sódio, utilizado neste tratamento atinge as paredes celulares e, o efeito que provoca nestas caracteriza-se pela hidrólise alcalina das ligações covalentes do tipo éster entre a lenhina e os hidratos de carbono [90]. Assim, com esta hidrólise dá-se a solubilização das hemiceluloses e dos compostos fenólicos, nomeadamente, os taninos [90].

O pré-tratamento foi efectuado durante 60 minutos, pois este deve ser feito durante período de 30 minutos [89] a 60 minutos, optou-se pelos 60 minutos para garantir a eficiência do processo e remover os taninos presentes no engaço da uva. A temperatura a que se faz o tratamento é de 100°C e, é realizado a esta temperatura para acelerar todo o processo.

Deste tratamento resultou uma pasta com um rendimento de 45,8%, revelando que além da clivagem dos taninos também ocorreu remoção de outros constituintes do engaço.

4.1 Caracterização química da pasta após o pré-tratamento alcalino

A caracterização química da pasta que resultou do pré-tratamento alcalino tem elevada relevância, uma vez que permite perceber o que aconteceu durante este pré-tratamento e qual será a melhor forma de proceder ao branqueamento. A Tabela 11 reúne os resultados da caracterização química a pasta termomecânica após passar pelo pré-tratamento alcalino e que apresenta 8,3% de humidade. O rendimento desta pasta é de 45,8%, apesar de ser uma pasta termomecânica o rendimento está um pouco aquém do rendimento típico das pastas mecânicas [47].

Tabela 11: Composição química da pasta após o pré-tratamento alcalino.

Composição	Valor	
Extractáveis (%)		
Acetona	0,03	
Proteínas ^a (%)	8,5	
Celulose ^a (%)	58,9	(53,1)*
Lenhina ^b (%)	26,8	
Hemicelulosos (%)	5,8	(20,1)*
Açúcares (% m _{mon} /mt _{mom})		
Xilose	27,5	
Glucose	72,5	

^a corrigido para o teor de extractáveis^b corrigido para o teor de extractáveis e de proteínas

* Valores corrigidos de acordo com o teor dos açúcares

A percentagem de extractáveis solúveis num solvente orgânico, que neste estudo foi a acetona não ultrapassou os 0,03%, perante um rendimento de 45,8% neste tratamento mostra que 99% destes extractáveis foram removidos. Este resultado mostra que apesar do tratamento alcalino ter sido efectuado com o objectivo de remover os taninos [89] também remove uma grande parte dos extractáveis.

A percentagem de proteínas presentes no engaço da uva (11,7%) é ligeiramente superior à presente na pasta após o pré-tratamento alcalino (8,5%), o que revela que durante este também foi removido parte das proteínas. Esta remoção representou, na realidade, a perda de 3,9g de proteínas por cada 100g de engaço que sofreu este tratamento.

Relativamente à celulose presente na pasta, apesar de a sua percentagem aumentar, na verdade, e como o rendimento obtido durante o pré-tratamento alcalino foi de 45,8% verifica-se que houve uma perda de 27,2% de celulose, ou seja, perderam-se 9,1 g de celulose por cada 100g de engaço de uva tratado.

O teor de lenhina presente na pasta após o pré-tratamento alcalino é de 26,8%, este valor é relativamente superior ao valor obtido na caracterização química da pasta termomecânica, o que pode parecer que houve preservação da lenhina. Tendo em conta o rendimento obtido no pré-tratamento alcalino (45,8%), constata-se que na verdade alguma

lenhina foi removida durante este pré-tratamento. Assim, por cada 100 g de pasta termomecânica que sofreu o pré-tratamento alcalino perderam-se 3,2 g de lenhina.

O teor de hemiceluloses presentes na pasta após o pré-tratamento alcalino (5,8%) é inferior ao obtido na caracterização da pasta termomecânica (14,0%). Estes valores indicam a solubilização das hemiceluloses durante o pré-tratamento [90]. No entanto, quando corrigido o teor de hemiceluloses tendo em consideração os teores de açúcares, a percentagem de hemiceluloses que na realidade existe na pasta após o pré-tratamento alcalino é de 20,1%.

Com o intuito de caracterizar de uma forma mais alargada a fracção de polissacarídeos na pasta após o pré-tratamento alcalino efectuou-se a análise aos açúcares. A Tabela 11 mostra a composição média em monossacarídeos nesta pasta.

Pela análise da Tabela 11 verificou-se que após o pré-tratamento alcalino, os açúcares que permanecem na pasta são a glucose (72,5%) e a xilose (27,5%), não sendo possível identificar os açúcares presentes no engaço da uva em quantidade menor.

Como já foi referido, com o pré-tratamento alcalino ocorre a solubilização das hemiceluloses [90]. Assim, a não identificação dos açúcares que constituem as hemiceluloses é justificado pela sua solubilização.

De acordo com a composição média monossacarídeos presentes na pasta após o pré-tratamento alcalino, e como não foi efectuada uma análise à celulose desta, acredita-se que a glucose seja proveniente principalmente da celulose e que a xilose seja proveniente das glucuronoxilanas, sendo que algumas delas possam estar agregadas às microfibrilas da celulose e também a algum complexo proteico, revelando que as hemiceluloses predominantes são as xilanas. O valor de xilose mostra também que apesar de alguns monossacarídeos não serem identificados com o pré-tratamento alcalino não é possível solubilizar todas as hemiceluloses.

5. Branqueamento da pasta termomecânica

Nesta secção apresenta-se e discute-se as sequências de branqueamento efectuadas para a obtenção de uma pasta com a brancura semelhante à brancura obtidas para pastas termomecânicas de outros resíduos agrícolas e de plantas anuais, nomeadamente palha de trigo, bagaço da cana de açúcar ou kenaf.

Começa-se por mostrar as várias sequências testadas e as brancuras obtidas, como se pode observar através da Tabela 12.

Tabela 12: Carga de reagentes e temperatura de cada estágio de branqueamento e brancura da pasta final.

Estágios de Branqueamento						Brancura final (% ISO)
1	Sequência (PPPY)	P	P	P	Y	
	Carga (%)	4	3	2	1	32,1
	Temperatura (°C)	70	70	70	60	
2	Sequência (PPPY)	P	P	P	Y	
	Carga (%)	5	3	2	1	41,4
	Temperatura (°C)	70	70	70	60	
3	Sequência (PPPY)	P	P	P	Y	
	Carga (%)	6	3	3	1	53,3
	Temperatura (°C)	70	80	85	60	
4	Sequência (PPD)	P	P	D		
	Carga (%)	6	3	3		27,0
	Temperatura (°C)	70	70	70		
5	Sequência (PPPaY)	P	P	Pa	Y	
	Carga (%)	6	3	5	1	28,0
	Temperatura (°C)	70	70	85	60	
6	Sequência (PPa)	P	Pa			
	Carga (%)	6	5			29,0
	Temperatura (°C)	70	85			
7	Sequência (PPaP)	P	Pa	P		
	Carga (%)	6	5	4		40,2
	Temperatura (°C)	70	85	80		
8	Sequência (PP)	P	P			
	Carga (%)	5	3			45,3
	Temperatura (°C)	80	80			
9	Sequência (E _{OP} PPa)	E _{OP}	P	Pa		
	Carga (%)	3	3	2		38,2
	Temperatura (°C)	80	80	85		
10	Sequência (E _{OP} PPY)	E _{OP}	P	P	Y	
	Carga (%)	3	4	3	1	60,8
	Temperatura (°C)	80	80	85	60	

Tendo em consideração os resultados apresentados na Tabela 12, e comparando as duas primeiras sequências verifica-se que mantendo todas as condições iguais excepto a carga de peróxido de hidrogénio no primeiro estágio, que aumentou 1%, a brancura da pasta final aumentou 9,3% ISO.

No entanto, relacionando as brancuras obtidas nestas duas sequências com a sequência PPY descrita na literatura para pastas TMP, produzidas a partir do bagaço da cana de açúcar [74], com uma carga total de peróxido de hidrogénio de 6% e com 2% de ditionito de sódio, verifica-se que neste último caso a brancura é superior com uma menor carga de peróxido de hidrogénio. A outra grande diferença entre a sequência PPY e as **sequências 1 e 2** efectuadas neste trabalho está na carga e temperatura no estágio com ditionito de sódio. A carga de ditionito de sódio é de 2% e a temperatura de 75°C, podendo ser este estágio muito significativo no aumento da brancura da pasta [74]. Olhando para os resultados referidos na literatura para pastas termomecânicas de cana de açúcar [74], constata-se que com a sequência PP a pasta tem uma brancura de 56,2% ISO e na PPY 64,1% ISO, ou seja, o estágio com ditionito de sódio aumentou a brancura da pasta em 7,9% ISO. A diferença entre os resultados obtidos na literatura [74] e as duas primeiras sequências efectuadas neste trabalho também poderá dever-se ao facto da pasta não ser do mesmo material e no caso do engaço da uva este ter estruturas que dificultem o branqueamento.

No caso da **sequência 3**, os estágios são idênticos aos das duas primeiras apenas se aumenta a carga de peróxido de hidrogénio no primeiro estágio e as temperaturas do segundo e terceiro estágio. Esta alteração levou a um aumento da brancura relativamente à **sequência 1** de 21,2% ISO e de 11,9% ISO relativamente à **2**. Este aumento revela como é importante o aumento da carga e da temperatura nos estágios com peróxido de hidrogénio, uma vez que o estágio com o ditionito de sódio se deu nas mesmas condições nestas três sequências. O branqueamento de pastas químico-termomecânicas e mecânicas com peróxido de hidrogénio é efectuado a uma temperatura compreendida entre 60 e 80°C [62], nesta sequência o aumento da temperatura reflectiu num aumento da brancura da pasta, o que permite perceber que para o material em estudo, e devido às suas características, o peróxido de hidrogénio tem uma melhor actividade no branqueamento na zona mais alta da gama de temperaturas a que normalmente é sujeito.

A sequência PPD com estágio D no final também não se mostrou eficiente para branquear a pasta obtida a partir do engaço da uva. Nesta sequência os dois estágios com o peróxido de hidrogénio foram feitos em condições semelhantes aos primeiros estágios da **sequência 2** embora com maior carga de peróxido de hidrogénio no primeiro estágio. A função do dióxido de cloro é a descoloração e a solubilização da lenhina, bem como a protecção contra a degradação da celulose [53]. A pasta obtida, pasta termomecânica, caracteriza-se por ser uma pasta com elevado teor de lenhina e bastante corada [47]. Assim, o emprego deste agente de branqueamento poderia facilitar o branqueamento desta pasta, o que não se verificou, tendo apenas atingido uma brancura de 27,0% ISO.

Olhando para a brancura obtida na sequência PPPaY (28,0% ISO) verifica-se que relativamente às sequências PPPY efectuadas, muda a carga de peróxido no primeiro estágio, em algumas a temperatura do segundo estágio e o agente de branqueamento usado no terceiro estágio. Reflectindo sobre as brancuras obtidas para estas sequências é notório que o emprego do ácido peracético escureceu a pasta e nem com o estágio de ditionito de sódio foi possível obter uma brancura semelhante à da **sequência 1**.

O estágio com ácido peracético deve ser efectuado em condições muito específicas e com um controlo rigoroso da temperatura, pois de acordo com o descrito na bibliografia [72] a temperatura deve estar entre 50 – 85°C e, segundo [70] a 90°C já há uma redução muito significativa na selectividade do processo e ganhos de brancura muito baixos. Como no estágio efectuado com este ácido a temperatura foi de 85°C, uma pequena falha no controlo da temperatura pode reflectir-se numa brancura da pasta aquém do que é desejado.

Comparando as sequências PPa e PPPaY, constata-se que no caso da sequência PPa a brancura é ligeiramente superior, o que permite perceber que o segundo estágio com peróxido poderia não ser necessário ou que neste caso o ácido peracético foi mais eficaz, talvez devido a um controlo mais rigoroso da temperatura, embora para esta sequência apenas se tenha atingido uma brancura de 29,0% ISO.

Atendendo à sequência PPaP, em tudo semelhante à sequência PPa, mas com mais um estágio de peróxido de hidrogénio observou-se um aumento de 11,2% ISO na brancura o que revela a importância do estágio com peróxido após o estágio com ácido peracético.

Na sequência PP, os estágios foram efectuados à temperatura de 80°C e, em comparação com a sequência PPPY com igual carga de agente de branqueamento nos dois primeiros estágios verifica-se que o aumento da temperatura é francamente positivo, uma

vez que no caso da sequência PPPY se obtém uma brancura de 41,4% ISO e na PP a brancura obtida é de 45,3% ISO. No entanto, e como se observa na literatura para pastas termomecânicas provenientes do bagaço da cana de açúcar [74], temperaturas mais baixas (70°C) são suficientes para atingir 64,1% ISO para sequências PPY. Neste caso, uma possível causa para não se obter resultados semelhantes aos da literatura [74] a temperaturas inferiores aos 80°C é as características do engaço da uva.





Das pastas branqueadas obtidas já analisadas verificou-se que a brancura que estas apresentam está abaixo da brancura de pastas termomecânicas produzidas a partir de kenaf e de resíduos agrícolas, designadamente, bagaço da cana d açúcar e palha de trigo [74, 78-79]. Perante este quadro, decidiu-se utilizar no primeiro estágio um agente deslenhificante, para esse efeito recorreu-se ao estágio E_{OP}, ou seja, fez-se um estágio com peróxido de hidrogénio em presença do oxigénio. O oxigénio e o peróxido de hidrogénio, quando aplicados em simultâneo no branqueamento, ocorre uma simbiose, e em conjunto estes promovem uma deslenhificação aditiva e activação da lenhina residual para o estágio de peróxido seguinte.

Utilizando o estágio E_{OP} testaram-se duas sequências de branqueamento, foram elas, a **9** e a **10**. Na **sequência 9** a brancura atingida foi de 38,2% ISO, ou seja, uma brancura abaixo que é desejado, o que pode ter acontecido e, como já foi referido, por alguma falha no controlo da temperatura no estágio com o ácido peracético. Por outro lado a **sequência 10** foi a que teve mais sucesso, uma vez que se atingiu uma brancura de 60,8% ISO, sendo esta a sequência usada para branquear a pasta em que se irá incidir o estudo das propriedades papeleras das fibras do engaço da uva.

Observando as condições das **sequências 3 e 10**, verifica-se que a carga total de peróxido de hidrogénio utilizada é de 12% para **sequência 3** e de 10% para a **10**, o que mostra a vantagem do emprego do estágio de deslenhificação com oxigénio [59].

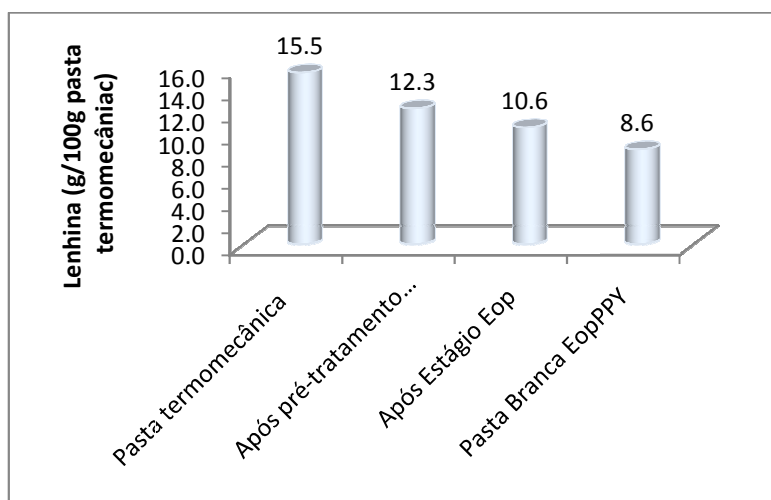
No caso da sequência E_{OP}PPY, optou-se por em cada estágio tirar uma porção de pasta para medir a brancura ao fim de cada estágio e perceber como é que as condições em cada um destes interferiram no aumento da brancura da pasta. A Tabela 13 mostra o aspecto da pasta ao fim de cada estágio bem como a brancura obtida.

Tabela 13: Aspecto da pasta ao fim de cada estágio de branqueamento e respectivas brancuras.

Estágios			
E _{OP}	E _{OPP}	E _{OPPP}	E _{OPPPY}
			
Brancura (% ISO)			
19,8	40,2	51,4	60,8

No final do estágio E_{OP} e, como se observa na Tabela 13, a brancura é de 19,8% ISO, valor não muito elevado, ou seja, neste estágio não houve um branqueamento significativo da pasta, mas a presença do oxigênio, possivelmente, permitiu alguma deslenhificação da pasta e a transformação de algumas estruturas constituintes da pasta.

Analisando, em pormenor, o que aconteceu no estágio E_{OP}, constatou-se que o rendimento obtido foi de 90,0% e que como se observa pela Figura 20, para 100 g de pasta termomecânica perderam-se 1,7 g de lenhina durante este estágio, valor este inferior comparado com a perda de lenhina durante o pré-tratamento alcalino da pasta e com os restantes estágios de branqueamento.

**Figura 20:** Teor de lenhina desde o engaçó da uva até à pasta branqueada com a sequência E_{OP}PPY.

Perante estes resultados é possível dizer que o estágio E_{OP} não teve apenas uma acção deslenhificante mas também permitiu a modificação de algumas estruturas, nomeadamente, a formação de estruturas quinónicas na lenhina residual, de modo a ser praticável a sua descoloração por acção do peróxido de hidrogénio nos estágios seguintes.

Com o segundo estágio a brancura da pasta aumentou em 20,4% ISO, resultando numa brancura de 40,2% ISO, o que mostra uma boa evolução na brancura da pasta, pois a carga total de peróxido usada nestes dois estágios é de 7% enquanto que para obter 45,3% ISO na **sequência 8** e, com dois estágios de peróxido foi necessário utilizar 8% de carga do agente de branqueamento. Esta redução na carga de agente de branqueamento pode dever-se ao uso de oxigénio no primeiro estágio visando a deslenhificação da pasta [59].

No terceiro estágio usou-se uma carga de 3% de peróxido de hidrogénio que se reflectiu num aumento da brancura, relativamente, ao segundo estágio de 11,2% ISO. O último estágio baseou-se num estágio redutor, usando o ditionito de sódio, este estágio permitiu um aumento na brancura de 9,4% ISO, este aumento está de acordo com o que acontece nas pastas termomecânicas de outras espécies, nomeadamente, o pinheiro [73].

As **sequências 3 e 10** foram as que mostram maiores valores de brancura. Estas são muito semelhantes, a sua grande diferença incide no primeiro estágio de branqueamento. Para a **sequência 3** o primeiro estágio de branqueamento foi efectuado com uma carga de 3% de peróxido de hidrogénio, em meio alcalino e a 70°C, na **sequência 10** foi efectuado o estágio E_{OP} com 3% de peróxido de hidrogénio em meio alcalino e oxigénio a 3 bar e à temperatura de 80°C.

Estas duas sequências foram as que atingiram maiores níveis de brancura e por isso analisadas com maior cuidado relativamente ao teor de lenhina, de forma a perceber como foi a evolução desta ao longo de todo o processo, desde o engajo até chegar à pasta branca.

Com a **sequência 3** chegou-se a uma brancura de 53,3% ISO e com a **sequência 10** a uma brancura de 60,8% ISO. Calcularam-se, também os rendimentos de cada uma destas sequências e os valores obtidos foram de 74,3% para a **sequência 3** e de 80,0% para a **sequência 10**.

Pela análise da Figura 21, verifica-se que durante o processo de branqueamento da pasta, pelo método da **sequência 3** se perdeu em 100 g de pasta termomecânica, 3,5 g de lenhina e pela mesma figura constata-se que para a pasta que foi branqueada segundo a

sequência 10 se perdeu 3,7 g, no entanto e, observando a Figura 20 verifica-se que 1,7 g destas foram perdidas logo no primeiro estágio de branqueamento.

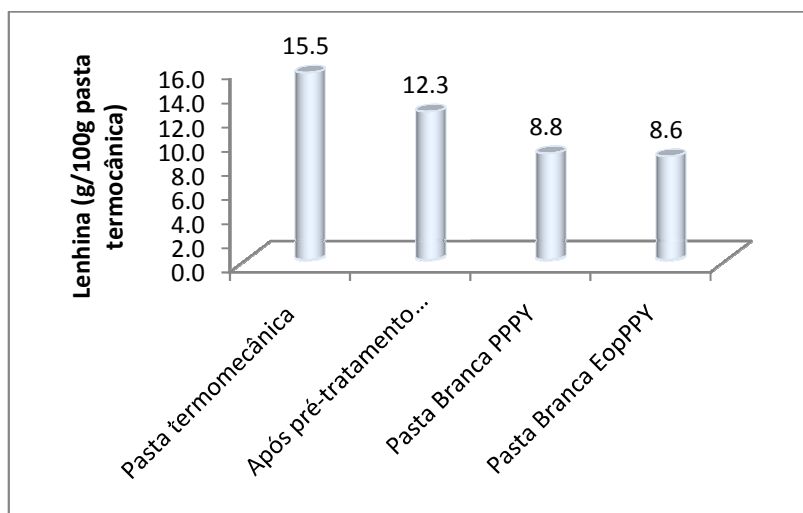


Figura 21: Teor de lenhina desde o engajo da uva até à pasta branqueada através das sequências PPPY e E_{OP}PPY.

6. Caracterização química da pasta após o branqueamento

Após o branqueamento a pasta obtida foi analisada quimicamente. Esta análise foi efectuada relativamente ao teor de celulose, lenhina e açúcares. A Tabela 14 mostra os resultados obtidos. É de salientar que apenas foram efectuadas estas determinações, pois quando se efectuou o pré-tratamento alcalino ao engajo da uva removeram-se, essencialmente, os taninos, os extractáveis solúveis em água, 99% dos extractáveis solúveis em acetona e 66,7% das proteínas, 34,3% de hemiceluloses.

O rendimento da pasta no processo de branqueamento segundo a sequência E_{OP}PPY foi de 80,0% e a composição química da pasta foi analisada depois de esta ter secado à temperatura ambiente embora ainda com uma humidade de 24,7%.

Tabela 14: Composição química da pasta termo - mecânica após o branqueamento com a sequência E_{OP}PPY.

Composição	Valor	
Celulose (%)	72,0	(55,2)*
Lenhina (%)	23,4	
Hemiceluloses (%)	4,6	(21,3)*
Açúcares (% m_{mon}/m_{tmon})		
Xilose	28,0	
Glucose	72,0	

* Valores corrigidos de acordo com o teor dos açúcares

Como se observa na Tabela 14 a pasta após o branqueamento é, essencialmente, constituída por celulose, lenhina e hemiceluloses. É de salientar que durante o processo de branqueamento e, de acordo com os valores corrigidos para os teores de açúcares presentes na pasta, removeram-se 4,1 g de celulose e como já foi referido 3,7 g de lenhina.

Relativamente aos açúcares presentes na pasta branqueada e tal como na pasta obtida após o pré-tratamento alcalino, o açúcar maioritário é a glucose proveniente, essencialmente, da celulose e a xilose proveniente das glucuronoxilanas que resistiram ao processo.

7. Propriedades papeleras da pasta branca

As propriedades papeleras da pasta termomecânica branqueada foram estudadas após a refinação desta num refinador PFI a 8000 e a 14000 rotações.

O processo de refinação corresponde à fase de produção de papel em que a pasta celulósica sofre um tratamento mecânico, e em algumas situações, tratamento químico através da adição de aditivos químicos, com o objectivo da pasta estar pronta para a formação das folhas [91].

A refinação baseia-se na remoção da parede primária de modo a permitir o intumescimento da parede secundária, fibrilação externa através do tratamento mecânico e fibrilação interna. Estes efeitos podem ser conseguidos por aplicação de um impacto na superfície das fibras; por extensão da fibra; por abrasão da superfície ou utilizando uma concentração elevada de fibras [92].

O objectivo do processo de refinação é hidratar a fibra, tornando-a assim mais flexível e quanto maior é o intumescimento, ou seja, quanto maior é a retenção de água nas fibras, maior é a área de contacto entre as fibras no papel, melhorando a adesão entre as fibras e as propriedades físicas e mecânicas da pasta e, por conseguinte, do papel produzido [92].

Em geral, todas as características das pastas, excepto as propriedades químicas, estão agrupadas nas propriedades físicas. As propriedades físicas podem ser agrupadas em outros grupos, nomeadamente, propriedades físicas intrínsecas, as ópticas e as de resistência mecânica. As propriedades físicas intrínsecas são: a massa volúmica; a espessura (distância perpendicular entre duas faces da folha); o índice de mão (inverso da massa volúmica); a rugosidade ao ar (indica se o papel é mais rugoso logo, se é menos liso) e a resistência ao ar (quantifica a capacidade que o papel tem em se deixar atravessar pelo ar). As propriedades de resistência mecânicas são: a tracção ou tensão; o rebentamento; o rasgamento e a resistência interna das fibras, entre outras [92-93]. Todas estas propriedades são afectadas pela refinação que a pasta sofre.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para as propriedades físico-mecânicas da pasta termomecânica branqueada produzida a partir do engaço da uva, para cada uma das refinações efectuadas, bem como o grau de drenabilidade da pasta, a gramagem e a capilaridade.

A determinação da drenabilidade da pasta foi efectuada segundo o método de Schöpfer – Riegler que forneceu como resultado 93 °SR e 99°SR para cada uma das refinações efectuadas, respectivamente, o que mostra, que a pasta em estudo tem uma drenabilidade praticamente nula, ou seja, a sua capacidade para drenar água é praticamente nula. Comparando com o descrito na literatura, para pastas TMP produzidas a partir do kenaf (40,5°SR) [78], os valores obtidos neste trabalho experimental do grau de Schöpfer – Riegler são muito superiores, sendo também superiores relativamente ao típico em pastas TMP de *Pinus pinaster* (40 – 60°SR). Uma vez que se começou por refinar a 14000 rotações e no ensaio seguinte se refinou a 8000 rotações, uma diminuição de cerca de 43% não fornece uma diminuição proporcional na drenabilidade da pasta, pois com a refinação a compactação das fibras aumenta e além disso o material em estudo pode ter uma elevada percentagem de finos, o que impede a drenabilidade. Pelos dados obtidos verifica-se que a pasta termomecânica do engaço da uva tem refinabilidade superior às pastas

termomecânicas de pinho, desse modo será importante efectuar um estudo aprofundado da pasta termomecânica de engão da uva.

Pela análise da Tabela 15 verifica-se que com o aumento da refinação na pasta diminui a gramagem e a capilaridade das folhas. Relativamente à capilaridade, esta observação é esperada uma vez que a pasta apresenta uma drenabilidade muito reduzida.

Tabela 15: Resultados dos ensaios físico-mecânicos em dois pontos de refinação (8000 e 14000 rotações).

	Rotações do PFI	
	8000	14000
°SR	93	99
Gramagem, (g/m ²)	66,4	62,1
Capilaridade, (%)	5	2
Propriedades Físicas Intrínsecas		
Massa volúmica, (g/cm ³)	0,70	0,85
Índice de mão, (cm ³ /g)	1,43	1,18
Rugosidade ao ar Bendtsen (FL), (mL/min)	29	15
Resistência ao ar Gurley (100 mL), (s)	167,9	206,8
Propriedades Ópticas		
Brancura (% ISO)	60,8	60,8
Opacidade, (%)	86,0	78,0
C.E.D.L., (m ² /Kg)	38	28
Propriedades de Resistência Mecânica		
Índice de tracção, (N.m/g)	29,5	40,5
Índice de rebentamento, (kPa·m ² /g)	1,21	0,21
Índice de rasgamento, (mN·m ² /g)	3,3	2,8
Resistência interna (Scott), (J/m ²)	579	967
Rigidez, (kN/m)	416	429
Alongamento, (%)	1,6	1,8
Índice T.E.A., (J/g)	0,3	0,5

De acordo com os resultados obtidos, para as propriedades físicas intrínsecas, com o aumento da refinação a massa volúmica da amostra aumentou, pois a refinação

promoveu um maior empacotamento das fibras e, como era de prever e, sendo o índice de mão inverso da massa volúmica, o valor do índice de mão diminuiu, passando de $1,43\text{cm}^3/\text{g}$ para $1,18\text{cm}^3/\text{g}$, mostrando que com a refinação a pasta ficou mais densa.

A rugosidade ao ar Bendtsen diminuiu com o aumento da refinação, pois ao refinar o material fica mais fino e ao se compararem as folhas observa-se que na pasta com menor refinação as folhas são mais rugosas e na pasta com refinação mais elevada as folhas têm um aspecto mais liso.

No que diz respeito à resistência ao ar Gurley, verificou-se um aumento desta propriedade com o aumento da refinação, o que é de esperar, uma vez que a drenabilidade diminui com o aumento da refinação também é normal que a capacidade para se deixar pelo ar também diminua, ou seja, a resistência ao ar Gurley aumente.

De entre as propriedades ópticas, a brancura é a mais importante, uma vez que as outras propriedades ópticas podem ser modificadas através da adição de corantes ou de outros materiais [94]. No caso da pasta que sofreu a refinação a brancura que esta apresenta é de 60,8% ISO.

A opacidade é um requisito importante nos papéis utilizados na impressão e na escrita e tem especial importância quando as duas faces da folha têm que conter informação [94], assim, a opacidade mostra a capacidade da folha em impedir a observação de caracteres impressos na face oposta [92]. Outra propriedade óptica importante é o coeficiente específico de dispersão de luz, C.E.D.L., que mede a capacidade da folha para dispersar a luz e que afecta a opacidade [92]. Tanto a opacidade como o C.E.D.L. são afectados pela refinação que a pasta sofre [92].

Observando a Tabela 15, verifica-se que com o aumento da refinação que a pasta sofreu ocorreu uma diminuição da opacidade, o que é de esperar pois a área disponível para dispersar a luz diminui [92], no entanto, os valores obtidos são inferiores ao obtido para uma pasta termomecânica produzida a partir do kenaf (88,5%) [78].

O C.E.D.L. apresentou um valor de $38\text{ m}^2/\text{Kg}$ quando a pasta foi refinada a 8000 rotações e de $28\text{ m}^2/\text{Kg}$ quando a pasta foi refinada a 14000 rotações, este decréscimo poderá dever-se ao facto de a pasta ficar mais compacta com a refinação e a capacidade da folha para dispersar a luz diminuir. Comparando estes dois valores obtidos com um descrito na literatura para uma pasta termomecânica ($55\text{ m}^2/\text{Kg}$) [49], verifica-se que os

valores obtidos são inferiores, o que se pode dever à quantidade de finos do material em estudo, impedindo a dispersão da luz.

Durante este trabalho experimental também foram avaliadas as propriedades de resistência mecânica das pastas termomecânicas branqueadas produzidas a partir do engaço da uva, para as duas refinações efectuadas.

A razão entre a força requerida para a ruptura da folha quando esta é submetida a uma tracção exercida nas suas extremidades e a gramagem fornece o índice de tracção [92]. Observando a Tabela 15, verifica-se que aumentando as rotações de refinação da pasta o índice de tracção também aumenta passando de 29,5 N·m/g para 40,5 N·m/g para o mesmo parâmetro o valor que é indicado na bibliografia para pastas TMP é de 35 N·m/g [49] e segundo outros dados para pastas termomecânicas de pinho está compreendido entre 15,4 e 30,3 N·m/g [95]. Assim, para 8000 rotações o índice de tracção da pasta está dentro da gama de valores descritos na literatura [49, 95], no caso da pasta refinada a 14000 rotações o valor obtido para este parâmetro está um pouco acima da gama de valores referida [49, 95].

O índice de rebentamento indica a razão entre a resistência ao rebentamento e a gramagem [93], observando os resultados obtidos, verifica-se que com o aumento da refinação este parâmetro diminui, passando de 1,21 kPa·m²/g para 0,21 kPa·m²/g. No caso da refinação a 8000 rotações, o índice de rebentamento da pasta termomecânica de engaço da uva está dentro da gama de valores citados na literatura para pastas termomecânicas de pinheiro bravo (0,6 – 1,5 kPa·m²/g) [95], já para a refinação superior o índice de rebentamento está abaixo dos valores referidos na literatura para pastas termomecânicas de pinheiro bravo [95].

A razão entre a resistência ao rasgamento e a gramagem é dada pelo índice de rasgamento [93]. Analisando a Tabela 15, verifica-se que com o aumento da refinação este parâmetro diminuiu, passando de 3,3 (mN·m²/g) para 2,8 (mN·m²/g), no entanto, ambos os valores estão abaixo dos citados na literatura para pastas termomecânicas [49, 95].

Perante os resultados observados dos índices de rebentamento e de rasgamento, verifica-se que com o aumento da refinação na pasta em estudo, a folha perdeu resistência no que diz respeito a estes dois parâmetros.

A resistência interna corresponde à energia necessária para delaminar uma folha de papel na direcção Z sob acção de um pêndulo de massa e velocidade controlada. Os

factores que afectam esta propriedade são a formação das folhas (a ligação entre as camadas) e a refinação que a pasta sofre [93]. No caso em estudo, o valor obtido para a resistência interna na refinação mais baixa foi de 579 J/m^2 e 967 J/m^2 na refinação a 14000 rotações, o que indica que com o aumento da refinação a resistência interna da pasta aumenta, ou seja, a refinação favoreceu as ligações entre as fibras.

Com a refinação, a rigidez da pasta aumentou de 416 kN/m para 429 kN/m e o alongamento aumentou de 1,6% para 1,8%, estando esta propriedade dentro da gama de valores referidos na literatura para o pinheiro bravo [95]. Este resultado revela que a deformação sofrida pela folha antes da ruptura melhorou ligeiramente.

O índice T.E.A. aumentou de $0,3 \text{ J/g}$ para $0,5 \text{ J/g}$ com o aumento da refinação da pasta termomecânica produzida a partir do engaço da uva.

Em suma, com o aumento da refinação, algumas das propriedades físico – mecânicas da pasta termomecânica de engaço de uva pioraram. A drenabilidade da pasta, a gramagem, o índice de mão, o índice de rebentamento, o índice de rasgamento, a opacidade, o C.E.D.L., a capilaridade, e a rugosidade ao ar Bendtsen diminuíram. Por outro lado, a massa volúmica, o índice de tracção, o alongamento, a rigidez, o índice de T.E.A., a resistência interna (Scott) e a resistência ao ar Gurley aumentaram.

Capítulo IV Conclusão

A composição química do engaço da uva e as possíveis valorizações deste material são temas, ainda, pouco estudados e desenvolvidos, notando-se alguma carência bibliográfica sobre estes assuntos. Contudo, este trabalho permitiu retirar algumas conclusões sobre a composição química do engaço da uva após o pré-tratamento com vapor, da pasta termomecânica (após o pré-tratamento alcalino e após o branqueamento). Também foi possível retirar conclusões acerca das propriedades papelarias das fibras do engaço da uva para duas refinações:

1. O estudo efectuado ao engaço da uva após este sofrer um pré-tratamento com vapor revelou-nos que o componente polimérico mais abundante na sua composição é a celulose (33,4%), seguindo-se os taninos (21,4%), a lenhina (15,5%) e as hemiceluloses (14,0%). O valor de cinzas obtido (3,0%) está abaixo do referenciado na literatura. No que diz respeito ao teor de extractáveis em água quente (17,4%), verificou-se que estes compostos estão presentes em quantidades ligeiramente superiores aos referenciados na literatura para madeiras e outras plantas anuais. Este valor pode ser compreendido pela elevada presença de taninos (21,4%) e de substâncias pécicas em quantidades relevantes. Segundo a análise aos monossacarídeos constatou-se que as xilanas são o segundo polissacarídeo maioritário no engaço da uva, logo a seguir à celulose.
2. Devido ao elevado teor em taninos, o engaço da uva sofreu um tratamento alcalino a fim de os remover. O rendimento deste tratamento foi de 45,8% e durante este ocorreu a remoção dos taninos, dos extractáveis solúveis em água, de 99% dos extractáveis solúveis em acetona, 66,7% de proteínas, 27,2% de celulose, 20,6% da lenhina e 34,3% de hemiceluloses. A pasta obtida após este tratamento é essencialmente composta por celulose, lenhina, hemiceluloses e proteínas. Relativamente à análise efectuada aos monossacarídeos revela a presença de hemiceluloses do tipo xilanas.
3. A fim de branquear a pasta termomecânica do engaço da uva efectuaram várias sequências de branqueamento. Apesar das pastas termomecânicas serem pastas de alto rendimento, ou seja, pastas em que há preservação da lenhina houve a necessidade de fazer

uma ligeira deslenhificação da pasta. A sequência com melhores resultados foi a E_{OP}PPY, obtendo-se uma pasta com uma brancura de 60,8% ISO. O estágio com oxigénio acabou por não deslenhificar muito a pasta mas sim modificar a estrutura de alguns componentes da pasta, nomeadamente, os cromóforos, permitindo a sua descoloração.

4. A pasta foi, novamente, analisada quimicamente após o processo de branqueamento. Dessa análise resultou uma pasta, essencialmente, constituída por celulose (72,0%), lenhina (23,4%) e hemiceluloses (4,6%). Da análise feita aos monossacarídeos que verifica-se apenas a existência de xilose e glucose, concluindo-se que as hemiceluloses presentes são do tipo xilanas. O rendimento da pasta no processo de branqueamento foi de 80,0%.

5. As propriedades físico-mecânicas da pasta termomecânica do engaço da uva foram avaliadas com duas refinações diferentes (8000 e 14000 rotações). Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura para pastas TMP de *Pinus pinaster* e verificou-se que para a refinação mais baixa os valores obtidos estavam dentro da gama de valores que constam na literatura, já para a refinação superior o mesmo não acontece, verificando-se que o aumento na refinação não melhorou as propriedades físico-mecânicas da pasta. A pasta obtida é uma pasta com índice de mão relativamente baixo e com uma refinabilidade alta para este género das pastas celulósicas.

Este trabalho permitiu tirar conclusões importantes sobre a composição química do engaço da uva, da pasta termomecânica obtida após o pré-tratamento alcalino e após o branqueamento, Permitiu também estudar as propriedades papeleiras das fibras do engaço da uva.

Contudo, existiram algumas limitações nos resultados obtidos, pelo que seria interessante em trabalhos futuros utilizar o engaço da uva tratado através da instalação piloto e não com o pré-tratamento de vapor efectuado neste trabalho. A brancura obtida para a sequência de branqueamento E_{OP}PPY também pode ser melhorada, sendo possível e útil optimizar a sequência de branqueamento de forma a aumentar a brancura da pasta. Outro estudo importante a efectuar em trabalhos futuros é desenvolvimento das propriedades papeleiras ao longo da refinação.

Bibliografia

1. Silva, L.M.L.R.d., Aproveitamento de Subprodutos da Vinificação in *Seminário do Curso de Mestrado em Controlo de Qualidade*, **2001**, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Porto.
2. Prozil, S.O., Caracterização Química do Engaço da Uva e Possíveis Aplicações, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2008**, (Tese de Mestrado).
3. Simões, O., A regulação do mercado do vinho em Portugal: uma análise de longo prazo, (<http://www.sper.pt/VCHER/Pdfs/OrlandoSimo.es.pdf>, Consultado em 03 de Junho de 2010).
4. Silva, L.M.L.R.d., Caracterização dos Subprodutos da Vinificação. *Spectrum*, **2003**: p. 123 - 133.
5. Vitivinicultura - Diagnóstico Sectorial, **2007**, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, (http://www.gpp.pt/pbl/Diagnosticos/Vinho_Diagnostico_Sectorial.pdf, Consultado em 25 de Setembro de 2009).
6. Instituto da Vinha e do Vinho (<http://www.ivv.min-agricultura.pt>, Consultado em 14 de Junho de 2010).
7. Instituto Nacional de Estatística, (<http://www.ine.pt>, Consultado em 14 de Junho de 2010).
8. Dias, J.P., Fases de Maturação da Uva, **2006**, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, (http://www.drapc.min-agricultura.pt/base/geral/files/maturacao_uva.pdf, Consultado em 01 de Outubro de 2010).
9. Guerra, L., O Processo de Vinificação em Tinto – Método Tradicional, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, **2005**, (Trabalho Final em Engenharia Química).
10. Machado, C. and E. Minatti, A Química do Vinho - A Vinificação, (<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/vinho/processos.html>, Consultado em 28 de Maio de 2010).
11. Costa, J.M., Aproveitamento de Subprodutos da vinificação, o Bagaço como Matéria Prima da Indústria de Óleos de Grão e de Fabrico de Rações para Gado in *1º Congresso Nacional das Indústrias Agro - Alimentares*, **1983**, Ministério da Agricultura, Comércio e Pescas, Instituto de Apoio à Transformação e Comercialização dos Produtos Agrários e Alimentares (IAPA).
12. Santos, J.Q.d. and L.S. Campos, Possibilidades de Aproveitamento do Bagaço da Uva como Fertilizantes in *Congresso 86*, **1986**, Ordem dos Engenheiros, Lisboa.
13. Vasco, P., F.M. Gama, and M.A. Coimbra, Caracterização dos polissacarídeos das paredes celulares da grainha da uva com vista à valorização do óleo por aplicação de enzimas exógenas in *6º Encontro de Química de Alimentos*, **2003**, Lisboa,

- (<http://sweet.ua.pt/~f627/ficheiros/Vasco2003.pdf>, Consultado em 13 de Outubro de 2009).
14. Farinella, N.V., G.D. Matos, and M.A.Z. Arruda, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology*, **2007**, 98(10): p. 1940-1946.
 15. Fiol, N., C. Escudero, and I. Villaescusa, Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(11): p. 5030-5036.
 16. Miralles, N., M. Martinez, A. Florido, I. Casas, N. Fiol, and I. Villaescusa, Grape stalks waste as low cost biosorbents: An alternative for metal removal from aqueous solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2008**, 26(3): p. 261-270.
 17. Cruz, J.M., H. Dominguez, and J.C. Parajo, Assessment of the production of antioxidants from winemaking waste solids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**, 52(18): p. 5612-5620.
 18. Mendes, J.A.S., Estudo sobre a composição química e possíveis aplicações do folhelho de uva Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2008**, (Tese de Mestrado).
 19. Silva, J.M.R.d., Composição da Uva, do Mosto e do Vinho in *100º Curso Intensivo de Vinificação*, **2006**, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, (http://www.drapc.min-agricultura.pt/base/geral/files/composicao_uva_mosto_vinho.pdf, Consultado em 13 de Outubro de 2010).
 20. Leitão, I.M.A., L.L.M.d. Matos, M.G.S. Oliveira, and P.M.B. Faneca, Biocompósitos com base em recursos agrícolas, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2009**, (Tese de Licenciatura).
 21. Bertran, E., X. Sort, M. Soliva, and I. Trillas, Composting winery waste: sludges and grape stalks. *Bioresource Technology*, **2004**, 95(2): p. 203-208.
 22. Ferrer, J., G. Paez, Z. Marmol, E. Ramones, C. Chandler, M. Marin, and A. Ferrer, Agronomic use of biotechnologically processed grape wastes. *Bioresource Technology*, **2001**, 76(1): p. 39-44.
 23. Delaunay, J.C., C. Castagnino, C. Cheze, and J. Vercauteren, Preparative isolation of polyphenolic compounds from *Vitis vinifera* by centrifugal partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, **2002**, 964(1-2): p. 123-128.
 24. Spigno, G., T. Pizzorno, and D.M. De Faveri, Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(10): p. 4329-4337.
 25. Ribéreau-Gayon, P., D. Dubourdieu, B. Donèche, and A. Lonvaud, Red Winemaking in *Handbook of Enology - The Microbiology of Wine and Vinifications*. **2000**, John Wiley & Sons, LTD, Cap.12, p. 295 - 348.
 26. Bustamante, M.A., M.D. Perez-Murcia, C. Paredes, R. Moral, A. Perez-Espinosa, and J. Moreno-Caselles, Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. *Bioresource Technology*, **2007**, 98(17): p. 3269-3277.

27. Sjostrom, E., Wood Polysaccharides in *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. **1993**, Academic Press, INC., Cap. 3, p. 51 - 70.
28. Lewin, M. and E.M. Pearce, Cellulose Acetate and Triacetate Fibers in *Handbook of fiber Chemistry*. **1998**, Marcel Dekker, Inc., Cap. 11, p. 803-868.
29. Morais, S.A.L.d., E.A.d. Nascimento, and D.C.d. Melo, Análise da Madeira do *Pinus oocarpa* Parte I – Estudo dos Constituintes Macromoleculares e Extractivos Voláteis. *Revista Árvore* **2005**, 29(3): p. 461-470.
30. Klemm, D., B. Heublein, H.P. Fink, and A. Bohn, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, 44(22): p. 3358-3393.
31. Hult, E.L., T. Iversen, and J. Sugiyama, Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose*, **2003**, 10(2): p. 103-110.
32. Saxena, I.M. and R.M. Brown, Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. *Annals of Botany*, **2005**, 96(1): p. 9-21.
33. Jeffries, T.W., Biodegradation of lignin and hemicelluloses, **1994**, Academic Publishers, p. 233–277.
34. Magaton, A.d.S., D. Piló-Veloso, and J.L. Colodette, Caracterização das O-Acetil-(4-O-Metilglicurono)xilanas isoladas da Madeira de *Eucalyptus urograndis*. *Química Nova*, **2008**, 31(5): p. 1085-1088.
35. Neto, C.P., Material de suporte da disciplina Química de Materiais Agro – Florestais, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2008/2009**,
36. Pereira, J.A., Estrutura e Função dos Glúcidos in *Bioquímica – Organização Molecular da Vida*, A. Quintas, A.P. Freire, and M.J. Halpern, Editors. **2008**, Lidel, Cap. 22, p. 319-331.
37. Morais, S.A.L.d., E.A.d. Nascimento, and D.C.d. Melo, Análise da Madeira do *Pinus oocarpa* Parte II – Caracterização Estrutural da Lignina de Madeira Moída. *Revista Árvore* **2005**, 29(3): p. 471-478.
38. Xu, F., R.C. Sun, M.Z. Zhai, J.X. Sun, J.X. Jiang, and G.J. Zhao, Comparative study of three lignin fractions isolated from mild ball-milled *Tamarix austromogoliac* and *Caragana sepium*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 108(2): p. 1158-1168.
39. Mathias, A.L., Produção da vanilina a partir da lenhina: Estudo cinético e do processo, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, **1993**, (Tese de Doutoramento).
40. Sjostrom, E., Lignin in *Wood Chemistry - Fundamentals Applications*. **1993**, Academic Press, INC., Cap. 4, p. 71 - 89.
41. Carreira, H.J.M., Redução de grupos cromóforos responsáveis pela cor da pasta kraft, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2009**, (Tese de Mestrado).
42. Fengel, D. and G. Wegener, Extractives in *Wood Chemistry, ultrastructure, reactions*. **1984**, Walter de Gruyter & Co Berlin, Cap. 7, p. 182-223.

43. Nascimento, V.D.d., Estudo da influência dos componentes da pasta kraft de E. globulus sobre o índice kappa e brancura, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2005**, (Tese de Mestrado).
44. Silvério, F.O., L.C.d.A. Barbosa, J.L. Gomide, F.P. Reis, and D. Piló-Veloso, Metodologia de Extracção e Determinação do Teor de Extractivos em Madeiras de Eucalipto. *Revista Árvore* **2006**, 30(6): p. 1009-1016.
45. Sjostrom, E., Extractives in *Wood Chemistry - Fundamentals applications*. **1993**, Academic Press, INC., Cap.5, p. 90 - 108.
46. Sjostrom, E., Wood Pulping in *Wood Chemistry - Fundamentals Applications*. **1993**, Academic Press, INC., Cap. 7, p. 114 - 164.
47. Pessoa, J.M.V., Implementação da tecnologia anaeróbia para a remoção de AOX da corrente de branqueamento de pastas químicas, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2007**, (Tese de Mestrado).
48. Smook, G.A., Kraft Pulping in *Handbook for Pulp & Paper Technologist*. **2002**, Angus Wilde Publications Inc.: Vancouver, Cap. 4, p. 37 - 45.
49. Clark, J.A., Characterization and control of mechanical and semimechanical pulps in *Pulp Technology and Treatment for Paper*. **1985**, Miller Freeman Publications, Inc.: San Francisco, Cap. 27, p. 675-703.
50. Correia, C.R.F., Industria da Celulose Pré-engenharia de uma linha de branqueamento, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2008**, (Tese de Mestrado).
51. Sjostrom, E., Pulp Bleaching in *Wood Chemistry - Fundamentals Applications*. **1993**, Academic Press, INC., Cap. 8 p. 165 - 203.
52. Magina, S.P., Melhoría da brancura de pastas sulfito ácido de eucalipto, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2005**, (Tese de Mestrado).
53. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. I - 1, p. 3 - 24.
54. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Chemistry of Chemical Pulp Bleaching in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. III-3, p. 127 - 159.
55. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Chlorination in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. IV - 2, p. 243 - 259.
56. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Chlorine Dioxide in Delignification in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. IV -3, p. 263 - 290.
57. Kolar, J.J., B.O. Lindgren, and B. Pettersson, Chemical - Reactions in Chlorine Dioxide stages of Pulp Bleaching - Intermediately formed Hypochlorous Acid. *Wood Science and Technology*, **1983**, 17(2): p. 117-128.
58. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Oxygen Delignification in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. IV - 1, p. 215 - 239.
59. Salvador, E., R.C.d. Oliveira, J.L. Colodette, and J.L. Gomide, Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft in

- Congresso Internacional de Celulose e Papel*, **2000**, ABTCP- TAPPI, São Paulo - Brasil.
60. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Bleaching Shives and Dirt in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PREES: Atlanta, Cap. IV - 11, p. 445 - 456.
 61. Smook, G.A., Bleaching in *Handbook for Pulp & Paper Technologist*. **2002**, Angus Wilde Publications Inc.: Vancouver, Cap. 11, p. 164 – 181.
 62. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical Pulps in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. V - 1, p. 459 - 489.
 63. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Ozone Delignification in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. IV - 5, p. 323 - 345.
 64. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Chemistry of Mechanical Pulp Bleaching in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. III-4, Cap. III-4, p. 163 - 181.
 65. Guerra, A., R. Mendonca, and A. Ferraz, Bio-chemimechanical pulps from *Eucalyptus grandis*: Strength properties, bleaching, and brightness stability. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **2005**, 25(4): p. 203-216.
 66. Wojciak, A., H. Kasprzyk, I. Khmelinskii, A. Krawczyk, A.S. Oliveira, L.F.V. Ferreira, A. Weselucha-Birczynska, and M. Sikorski, Direct characterization of hydrogen peroxide bleached thermomechanical pulp using spectroscopic methods. *Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, 111(42): p. 10530-10536.
 67. Nelson, P.J., Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps in *Environmentally friendly for the Pulp and Paper Industry*, R.A. Young and M. Akhtar, Editors, John Wiley & Sons, INC.: New York, Cap.7, p. 215 - 256.
 68. Sun, R., J. Tomkinson, W. Zhu, and S.Q. Wang, Delignification of maize stems by peroxymonosulfuric acid, peroxyformic acid, peracetic acid, and hydrogen peroxide. 1. Physicochemical and structural characterization of the solubilized lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2000**, 48(4): p. 1253-1262.
 69. Barros, D.P.d., Aplicação do Ácido Peracético no Branqueamento da Polpa de Eucalipto e o Impacto na sua Qualidade, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2008**, (Tese de Magister Scientiae).
 70. Brasileiro, L.B., J.L. Colodette, and D. Piló-Veloso, A Utilização de Perácidos na Deslignificação e no Branqueamento de Polpas Celulósicas. *Química Nova*, **2001**, 24(6): p. 819-829.
 71. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Bleaching Chemicals: Chlorine, Sodium Hydroxide, Hydrogen Peroxide, Peracids, Oxygen and Ozone in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. II - 3, p. 73 - 90.
 72. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Hydrogen Peroxide Bleaching in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PRESS: Atlanta, Cap. IV - 10, p. 413 - 442.
 73. Dence, C.W. and D.W. Reeve, Hydrosulfite (Dithionite) Bleaching in *Bleaching - Principles and Practice*. **1996**, TAPPI PREES: Atlanta, Cap. V - 2, p. 493 - 512.

74. El-Sakhawy, M., Effect of bleaching sequence on paper ageing. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 87(3): p. 419-423.
75. Maistro, M.C. and J.M. Neves, Aplicação de Redutor (Ditionito ou Hidrossulfito de Sódio) em Sequência de Branqueamento TCF in *Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, **2000**, CIADICYP,
76. Maistro, M.C. and J.M. Neves, Efeitos do Redutor Hidrossulfito ou Ditionito de Sódio($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), quando aplicado com os Oxidantes Dióxido de cloro e Peróxido de Hidrogênio sobre a Pasta Kraft Não Branqueada, **2002**, CIADICYP, p.
77. Daneault, C., S. Robert, and C. Leduc, Formamidine Sulfonic Acid used as a Bleaching Chemical on Softwood TMP. *Research on Chemical Intermediates*, **1995**, 21(3-5): p. 521-533.
78. Cunningham, R.L., G.F. Touzinsky, and M.O. Bagby, Brightening of Kenaf Thermomechanical Pulp. *Tappi*, **1979**, 62(4): p. 69-70.
79. Zhao, J., X.Z. Li, Y.B. Qu, and P.J. Gao, Alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw with enzyme treatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2004**, 112(1): p. 13-23.
80. Walter, K., Influence of Acid Hydrogen Peroxide on Refining Energy and TMP Properties.
81. Neto, C.P., A. Seca, D. Fradinho, M.A. Coimbra, F. Domingues, D. Evtuguin, A. Silvestre, and J.A.S. Cavaleiro, Chemical composition and structural features of the macromolecular components of *Hibiscus cannabinus* grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, **1996**, 5(3): p. 189-196.
82. Mansilla, H., R. Garcia, J. Tapia, H. Duran, and S. Urzua, Chemical Characterization of Chilean Hardwoods. *Wood Science and Technology*, **1991**, 25(2): p. 145-149.
83. Misra, M.K., K.W. Ragland, and A.J. Baker, Wood Ash Compositions as a Function of Furnace Temperature. *Biomass & Bioenergy*, **1993**, 4(2): p. 103-116.
84. Lundkvist, H. and H.M. Eriksson, Wood Ash Recycling in Sweden—Planning and Design **2007**, Department of Ecology and Environmental Research, <http://faculty.washington.edu/clh/FASProceedings/Ch19Lundqvist.pdf>, Consultado em 10 de abril de 2010).
85. Perkiömäki, J., Wood ash use in coniferous forests: a soil microbiological study into the potential risk of cadmium release in *Department of Applied Chemistry and Microbiology and Finnish Forest Research Institute*, **2004**, University of Helsinki, Helsinki.
86. Klock, U., G.I.B.d. Muñiz, J.A. Hernandez, and A.S.d. Andrade, Química da Madeira in *Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal*, **2005**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
87. Conner, J.W.R.a.A.H., Extractives in Eastern Hardwoods - A Review in **1979**, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin.

-
88. Hernes, P.J. and J.I. Hedges, Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68(6): p. 1293-1307.
 89. Fradinho, D.M., C.P. Neto, D. Evtuguin, F.C. Jorge, M.A. Irle, M.H. Gil, and J.P. de Jesus, Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, **2002**, 16(1): p. 23-32.
 90. Filho, J.M.P., E.d.L. Vieira, A.M.d.A. Silva, M.F. Cezar, and F.U. Amorim, Efeito do Tratamento com Hidróxido de Sódio sobre a Fração Fibrosa, Digestibilidade e Tanino do Feno de Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*. Wild). *R. Bras. Zootec.*, **2003**, 32(1): p. 70-76.
 91. Castro, É.D.d., J.M. Neves, and M.E.T. Koga, Refinação de Pasta em Baixa Consistência em Sistema Tricônico in *Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, **2000**, CIADICYP,
 92. Novo, C.C., Cozimento e Branqueamento da Pasta Kraft da Paulownia, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2009**, (Tese de Mestrado).
 93. Ferreira, P., Propriedades do Papel - Ciência e Tecnologia da Pasta e do Papel, **2008**, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra p. 1-49.
 94. Clark, J.A., Optical characteristics, dirt, and shives in *Pulp Technology and Treatment for Paper*. **1985**, Miller Freeman Publications, Inc.: San Francisco, Cap. 29, p. 716-742.
 95. Raymond, C.A., R. Dickson, D. Rowell, Philip Blakemore, N. Clark, M. Williams, G. Freischmidt, and B. Joe, Wood and fibre properties of dryland conifers. *Rural Industries Research and Development Corporation*, **2004**, 04(099): p. 1-69.

Anexo A

Nesta secção constam as tabelas com as condições de cada sequência de branqueamento utilizadas neste trabalho de investigação.

A Tabela A.1 apresenta as condições de branqueamento para a primeira sequência PPPY efectuada.

Tabela A.1: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPY.

	Estágios de Branqueamento			
	P	P	P	Y
Temperatura (°C)	70	70	70	60
Tempo (min)	210	210	210	60
Consistência (%)	10	10	10	5
NaOH (%)	3	2	2	-
Na ₂ SiO ₃ (%)	3	3	3	-
DTPA (%)	0.2	-	-	-
H ₂ O ₂ (%)	4	3	2	-
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	-	-	-	1

A Tabela A.2 mostra as condições de branqueamento para a segunda sequência PPPY (aumento da carga de peróxido de hidrogénio no primeiro estágio).

Tabela A.2: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPY.

	Estágios de Branqueamento			
	P	P	P	Y
Temperatura (°C)	70	70	70	60
Tempo (min)	210	210	210	60
Consistência (%)	10	10	10	5
NaOH (%)	4	2	2	-
Na₂SiO₃ (%)	3	3	3	-
MgSO₄ (%)	1	-	-	-
H₂O₂ (%)	5	3	2	-
Na₂S₂O₄ (%)	-	-	-	1.5

A Tabela A.3 mostra as condições de branqueamento para a terceira sequência PPPY (aumento da temperatura no segundo e terceiros estágios).

Tabela A.3: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPY.

	Estágios de Branqueamento			
	P	P	P	Y
Temperatura (°C)	70	80	85	60
Tempo (min)	210	150	150	60
Consistência (%)	10	10	10	5
NaOH (%)	4	2	2	-
Na₂SiO₃ (%)	3	3	3	-
MgSO₄ (%)	1	-	-	-
H₂O₂ (%)	6	3	3	-
Na₂S₂O₄ (%)	-	-	-	1

Na Tabela A.4 são apresentadas as condições de branqueamento para a sequência PPD.

Tabela A.4: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPD.

	Estágios de Branqueamento		
	P	P	D
Temperatura (°C)	70	70	70
Tempo (min)	210	210	120
Consistência (%)	10	10	10
NaOH (%)	4	2	-
Na₂SiO₃ (%)	3	3	3
MgSO₄ (%)	1	-	-
H₂O₂ (%)	6	3	-
ClO₂ (%)	-	-	3

A Tabela A.5 expõe as condições de branqueamento para a sequência PPPaY.

Tabela A.5: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPPaY.

	Estágios de Branqueamento			
	P	P	Pa	Y
Temperatura (°C)	70	70	85	60
Tempo (min)	210	210	30	60
Consistência (%)	10	10	5	5
NaOH (%)	4	2	-	-
Na₂SiO₃ (%)	3	3	-	-
MgSO₄ (%)	1	-	-	-
H₂O₂ (%)	6	3	-	-
Ácido Peracético (%)	-	-	5	-
Na₂S₂O₄ (%)	-	-	-	1.5

A Tabela A.6 mostra as condições de branqueamento da pasta termo - mecânica branqueada com a sequência PPa.

Tabela A.6: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPa.

	Estágios de Branqueamento	
	P	Pa
Temperatura (°C)	70	85
Tempo (min)	210	20
Consistência (%)	10	7.5
NaOH (%)	4	-
Na₂SiO₃ (%)	3	-
MgSO₄ (%)	1	-
H₂O₂ (%)	6	-
Ácido Peracético (%)	-	5

A Tabela A.7 apresenta as condições de branqueamento para a sequência PPaP.

Tabela A.7: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PPaP.

	Estágios de Branqueamento		
	P	Pa	P
Temperatura (°C)	70	85	80
Tempo (min)	210	20	150
Consistência (%)	10	5	5
NaOH (%)	4	-	3
Na₂SiO₃ (%)	3	-	3
MgSO₄ (%)	1	-	-
H₂O₂ (%)	6	-	4
Ácido Peracético (%)	-	5	-

A Tabela A.8 exibe as condições de branqueamento para a sequência PP.

Tabela A.8: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência PP.

	Estágios de Branqueamento	
	P	P
Temperatura (°C)	80	80
Tempo (min)	180	150
Consistência (%)	10	10
NaOH (%)	3	2
Na₂SiO₃ (%)	3	3
H₂O₂ (%)	5	3

Na Tabela A.9 são mostradas as condições de branqueamento da pasta termomecânica branqueada segundo a sequência de branqueamento E_{OP}PPa.

Tabela A.9: Condições utilizadas no branqueamento da pasta termomecânica, com a sequência E_{OP}PPa.

	Estágios de Branqueamento		
	E_{OP}	P	Pa
Temperatura (°C)	80	80	85
Tempo (min)	180	150	20
Consistência (%)	4	10	7
NaOH (%)	3	2	-
Na₂SiO₃ (%)	-	3	-
H₂O₂ (%)	3	3	-
Ácido Peracético (%)	-	-	5
O₂ (bar)	3	-	-